

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRAŃZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY - Kopenhagen, K. A. HOFMANN - Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID - München, G. F. HÜTTIG - Prag, F. M. JAEGER - Groningen, G. JANDER - Greifswald, E. JÄNECKE - Heidelberg, A. KLEMENC - Wien, W. KLEMM - Danzig, R. KREMAN - Graz, N. S. KURNAKOW - Leningrad, W. MANCHOT - München, J. MEYER - Breslau, W. NERNST - Berlin, B. NEUMANN - Breslau, I. und W. NODDACK - Freiburg i. Br., FR. PANETH - London, P. PFEIFFER - Bonn, W. PRANDTL - München, E. H. RIESENFELD - Berlin, A. ROSENHEIM - Berlin, O. RUFF - Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ - Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL - Marburg (Lahn), M. TRAUTZ - Rostock, C. TUBANDT - Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND - Würzburg, L. WÖHLER - Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Ausgegeben am 4. Oktober 1935

## Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

	Seite
GUSTAV F. HÜTTIG-Prag: Über die Wechselwirkungen zwischen festen Stoffen. (Aktive Oxyde. 92. Mitteilung.) Mitgeteilt nach Versuchen von THEODOR MEYER, HERBERT KITTEL und SUSANNE CASSIRER. Mit 11 Figuren im Text. (15. Juli 1935.) . . . . .	225
H. ZEUMER und W. A. ROTH-Braunschweig: Die Bildungs- und Lösungswärme von Kaliumdithionat. (24. August 1935.) . . . . .	253
H. ZEUMER und W. A. ROTH-Braunschweig: Die Bildungswärme des Zinksulfids. Kritische Bemerkungen zu der Natriumsuperoxydmethode von Mixter. Mit 2 Figuren im Text. (24. August 1935.) . . . . .	257
C. WEYGAND-Leipzig: Über die willkürlich herbeigeführte Kristallisation von Schmelzen. (10. August 1935.) . . . . .	265
G. SPACU und C. DRĂGULESCU-Cluj (Rumänien): Über die Quecksilbersulfite des Ammoniums. Potentiometrische Untersuchungen. (8. August 1935.)	273
H. BRINTZINGER und H. OSSWALD-Jena: Komplexe Ammine dreiwertiger Metalle. (5. August 1935.) . . . . .	280
H. BRINTZINGER und H. OSSWALD-Jena: Eine neue Gruppe von Komplexverbindungen: Komplexverbindungen, deren Zentralion ein komplexes Kation ist. II. Mitteilung: Komplexe Sulfato- und Oxalato-Verbindungen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentral-Ionen. (5. August 1935.) . . . . .	283
C. KRÖGER und E. FINGAS-Breslau: Über die Systeme Alkalioxyd-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> . IV. Die CO <sub>2</sub> -Drucke des kieselsäurereicheren Teils des Systems Li <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> und der Einwirkung von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Mit 4 Figuren im Text. (12. August 1935.) . . . . .	289
JULIUS MEYER und WILLY PFAFF-Breslau: Zur Kenntnis der Kristallisation von Schmelzen. III. Mit 3 Figuren im Text. (13. August 1935.)	305
I. A. KABLUKOV und K. I. ZAGWOSDKIN-Moskau: Die Dampfspannungen der Phosphorsäurelösungen. Mit 3 Figuren im Text. (12. August 1935.)	315
F. ROLL-Leipzig: Über den Einfluß chemischer Reaktionen auf den Verschleiß von Eisen. Mit 3 Figuren im Text. (18. August 1935.) . . . . .	322
H. BRINTZINGER und H. G. BEIER-Jena: Die Untersuchung verschiedenartiger und isomerer nichtdissoziierter organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode. (21. August 1935.) . . . . .	325
HAAKON HARALDSEN und ELISABETH KOWALSKI-Danzig-Langfuhr: Magnetoochemische Untersuchungen. XVII. Das magnetische Verhalten der Chalkogenide des zweiwertigen Chroms. Mit 3 Figuren im Text. (15. August 1935.) . . . . .	329

## Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

G. AGDE und F. SCHIMMEL: Untersuchungen über die Druckoxydation von Eisen-2-sulfat in neutraler und saurer Lösung. (24. August 1935.)

K. LESCHEWSKI und E. PODSCHUS: Die Einwirkung von Alkalilaugen auf Ultramarin. (7. September 1935.)

O. KOERNER, K. PUKALL und H. SALMANG: Untersuchungen über die Wasserbindung in der Tonsubstanz. (14. September 1935.)

E. H. WIEBENGA: Über die Umwandlungspunkte des Hexachloräthans. (15. September 1935.)

C. KRÖGER und E. FINGAS: Über die Systeme Alkalioxyd-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. V. Die stabilen Gleichgewichte im System Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> und die CO<sub>2</sub>-Drucke der Einwirkung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. (19. September 1935.)

K. JENSEN: Dipolmessungen an isomeren Platokomplexen. (21. September 1935.)

K. JENSEN: Über die Konstitution der Thioockerverbindungen des Platins. (21. September 1935.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 224, Heft 3

4. Oktober 1935

## Über die Wechselwirkungen zwischen festen Stoffen

[Aktive Oxyde. 92. Mitteilung<sup>1)</sup>]

Von GUSTAV F. HÜTTIG

Mitgeteilt nach Versuchen von THEODOR MEYER, HERBERT KITTEL  
und SUSANNE CASSIRER

Mit 11 Figuren im Text

### I. Vorbemerkungen

In unserer letzten Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir den Reaktionsverlauf bei einer chemischen Vereinigung vom Typus A (fest) + B (fest) → AB (fest) nach dem jeweils die übrigen Erscheinungen überragenden Effekt in folgende sechs Lebensabschnitte geteilt: a) die Abdeckungsperiode, in welcher Teile der Oberfläche durch gegenseitige Aneinanderlagerung (Abdeckung) den meisten äußeren Einflüssen schlecht zugänglich werden; b) Periode der Aktivierung infolge Bildung von Zwittermolekülen und molekularen Oberflächenüberzügen; c) Periode der Desaktivierung der Zwittermoleküle und der molekularen Oberflächenüberzüge; d) Periode einer neuerlichen Aktivierung, diesmal als Folge der inneren Diffusion; e) Periode der Bildung kristallisierter Aggregate der Additionsverbindung; f) Periode der Ausheilung der Kristallbaufehler innerhalb der neu entstandenen kristallisierten Additionsverbindung. Dies ist an einer größeren Zahl von Systemen, deren Genesis mit einer größeren Anzahl verschiedener Methoden verfolgt wurde, dargetan worden. Daß die chronologische Reihenfolge dieser Abschnitte bei irgendeinem zu diesem Typus gehörenden System eine Abänderung erfährt, ist unvorstellbar. Wohl aber könnten individuelle Eigentümlichkeiten eines Systems (z. B. mehrere Reaktionsziele entsprechend mehreren sich in der stöchiometrischen Zusammensetzung voneinander unterscheidenden Verbindungen) oder präzisere, an den bekannten Systemen angewendete Untersuchungsmethoden eine Ergänzung notwendig machen. Vor allem aber besteht

<sup>1)</sup> 91. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. 41 (1935), 527. Vortrag vor der Bunsengesellschaft Berlin, 1. Juni 1935.

derzeit bereits kein Zweifel darüber, daß bei bestimmten Systemen einzelne Lebensabschnitte infolge relativ geringer Dauer oder Intensität des ihnen zugrunde liegenden Effektes nicht zur Geltung kommen oder überhaupt völlig ausbleiben.

Schulbeispiele für Systeme, bei welchen alle die im obigen Schema angegebenen Lebensabschnitte bequem gefaßt und untersucht werden können, sind die Systeme **CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** und **CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Die magnetischen Eigenschaften sind von H. KITTEL schon früher untersucht worden<sup>1)</sup>. TH. MEYER hat an einer Reihe von Präparaten dieser Systeme, welche die Zustände bei dem Übergang von dem Gemisch zu der kristallisierten Verbindung bezeichnen und welche mit den von KITTEL untersuchten identisch sind, den katalytischen Wirkungsgrad gegenüber dem Stickoxydulzerfall bei verschiedenen Temperaturen gemessen; auf dieser Grundlage war es dann in formaler Anlehnung an die ARRHENIUS'sche Gleichung möglich, jedes Präparat durch zwei temperaturunabhängige Konstanten, nämlich *q* und *n'* zu kennzeichnen. Darüber wird im Abschnitt 2 berichtet.

Das weitere Interesse galt solchen Systemen, deren Komponenten ebenfalls einen mannigfachen Ablauf gegenseitiger Beeinflussungen zeigen, ohne daß jedoch das Reaktionsziel eine chemische Vereinigung ist; die Veränderungen kommen zu einem endgültigen Stillstand, bevor noch die beiden letzten [in dem Schema mit e) und f)] bezeichneten Perioden durchschritten wurden. Hierher gehört vor allem die Mehrzahl der wichtigen Systeme, welche Mischungen von Oxyden dreiwertiger Elemente oder der Oxyde eines dreiwertigen mit einem vierwertigen Element darstellen. H. KITTEL hat den Ablauf der Vorgänge bei den Systemen **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>**, **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>**, **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>**, **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** und **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>** durch Beobachtungen über die magnetische Suszeptibilität, das Schüttgewicht und die Farbe verfolgt. Darüber wird im Abschnitt 3 berichtet.

S. CASSIRER hat die Frage, ob und in welcher Weise die Fähigkeit und die Geschwindigkeit Wasserdampf zu addieren (Hygroskopizität) sich während des Lebensverlaufes der Systeme ändert, an den folgenden, in bezug auf andere Eigenschaften meist schon früher charakterisierten Systemen untersucht: **MgO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **BeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** und **CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Darüber wird im Abschnitt 4 berichtet.

<sup>1)</sup> CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 82. Mitteilung: H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 221 (1934), 49. — CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 84. Mitteilung: H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 1.

## 2. Die Kennzeichnung der aktiven Zustände der Systeme $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ durch ihre katalytischen Wirksamkeiten gegenüber dem Stickoxydulzerfall

Versuche von THEODOR MEYER

### A. Präparate, Untersuchungsmethoden und Bezeichnungsweisen

Die hier untersuchten Präparate der Systeme  $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  sind identisch mit den schon früher<sup>1)</sup> in bezug auf ihre Darstellung und ihre magnetischen und sonstigen Eigenschaften beschriebenen Präparate. Wir bezeichnen mit  $t_1$  diejenige höchste Temperatur, auf welche das Präparat bei seiner Vorbehandlung gebracht wurde. Da jedes Präparat die Temperaturvorbehandlung der bei einem niederen  $t_2$  dargestellten Präparate mitgemacht hat, geben die Untersuchungen die chronologische Reihenfolge der Zustände, welche das System bei steigender Temperatur durchschreitet.

Ebenso ist die Anordnung zur Messung der katalytischen Wirksamkeiten gegenüber dem Stickoxydulzerfall bereits früher<sup>2)</sup> beschrieben und die Auswertung der Ergebnisse<sup>3)</sup> erläutert worden.

Bei den katalytischen Versuchen betrug die Einwaage bei den Präparaten des Systems  $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,4 g, bei denjenigen des Systems  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,5 g. Die katalytische Wirksamkeit ( $= \alpha$  = prozentualer Anteil des zersetzenen Stickoxyduls) eines jeden Präparates wurde bei 6 bis 9 verschiedenen Temperaturen ( $= t_2$  bzw. in absoluter Zählung  $= T_2$ ) gemessen. Die Temperatur wurde so gewählt, daß der prozentuale Anteil des katalytisch zersetzenen Stickoxyduls bei dem System  $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  etwa zwischen 2,5 und 60%, bei dem System  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  etwa zwischen 1 und 50% lag.

Die so bei beiden Systemen gewonnenen Ergebnisse lassen sich durch die Beziehung  $\log_{10} \alpha = -q/T_2 \cdot 1,986 \cdot 2,303 + \log_{10} n'$  einwandfrei wiedergeben, wobei also  $q$  und  $n'$  charakteristische Konstanten des Präparates darstellen. Zur Kennzeichnung des katalytischen Wirkungsgrades ( $= \alpha$ ) und dessen Abhängigkeit von der Temperatur ( $= t_2$  bzw.  $T_2$ ) begnügen wir uns im nachfolgenden mit der zahlenmäßigen Angabe der Werte für  $q$  und  $\log n'$  und verzichten auf die Wiedergabe der Einzelbeobachtungen, insbesondere auch auf deren graphische Wiedergabe im  $\log_{10} \alpha/(1/T_2)$ -Diagramm.

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung 1 S. 226.

<sup>2)</sup> 89. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. E. TSCHAKERT u. H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 241. Abschnitt 3 und die dort zitierte frühere Literatur.

<sup>3)</sup> Daselbst, Abschnitt 4.

**B. Die Ergebnisse bezüglich des Systems CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

$t_1$ in °C	q (cal)	log n'	Die Messungen erstrecken sich über das Intervall	
			$\alpha$	$t_2$
150	23780	9,05	3,8—41,7	339—423
200	22680	8,62	2,6—60,8	329—460
300	15860	6,48	4,0—45,6	310—431
400	21390	8,06	2,3—60,7	323—474
500	23870	8,80	3,3—53,6	353—465
600	15330	6,19	4,15—42,2	336—495
700	23620	7,84	2,9—15,95	415—506

In der Fig. 1 ist auf der Abszissenachse die Höchsttemperatur bei der Vorbehandlung ( $= t_1$ ) des Präparates aufgetragen. Im obersten Feld a) sind die katalytischen Wirkungsgrade ( $= \alpha$ ) für die Temperaturen  $t_2 = 350^\circ$  bzw.  $390^\circ$  bzw.  $430^\circ$  dargestellt. In dem Feld b) sind die Werte von  $q$  und in dem Feld c) die Werte von  $\log n'$  eingezeichnet. Für Vergleichszwecke sind die früheren Ergebnisse<sup>1)</sup> in bezug auf magnetische Massensuszeptibilität ( $= \chi$  in dem Feld d), das Schüttgewicht ( $= \varrho$ ) in dem Feld e) und die Farbe ( $= \text{Ow}$ ) in dem Feld f) wiedergegeben.

**C. Die Ergebnisse bezüglich des Systems CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

sind in der gleichen Weise in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

$t_1$ in °C	q (cal)	log n'	Die Messungen erstrecken sich über das Intervall	
			$\alpha$	$t_2$
20	13290	5,20	7,2—47,9	394—547
150	25550	8,82	3,9—42,0	403—509
300	29500	9,86	1,8—43,2	404—518
400	17260	6,18	5,0—40,8	397—523
500	28940	9,41	1,2—22,2	405—508
600	10900	4,25	5,6—29,0	371—528
700	9550	3,69	3,9—12,4	410—529
800	4720	2,54	2,9—7,7	345—554
1000			Keine katalytische Wirksamkeit nachweisbar	

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung 1 S. 226.

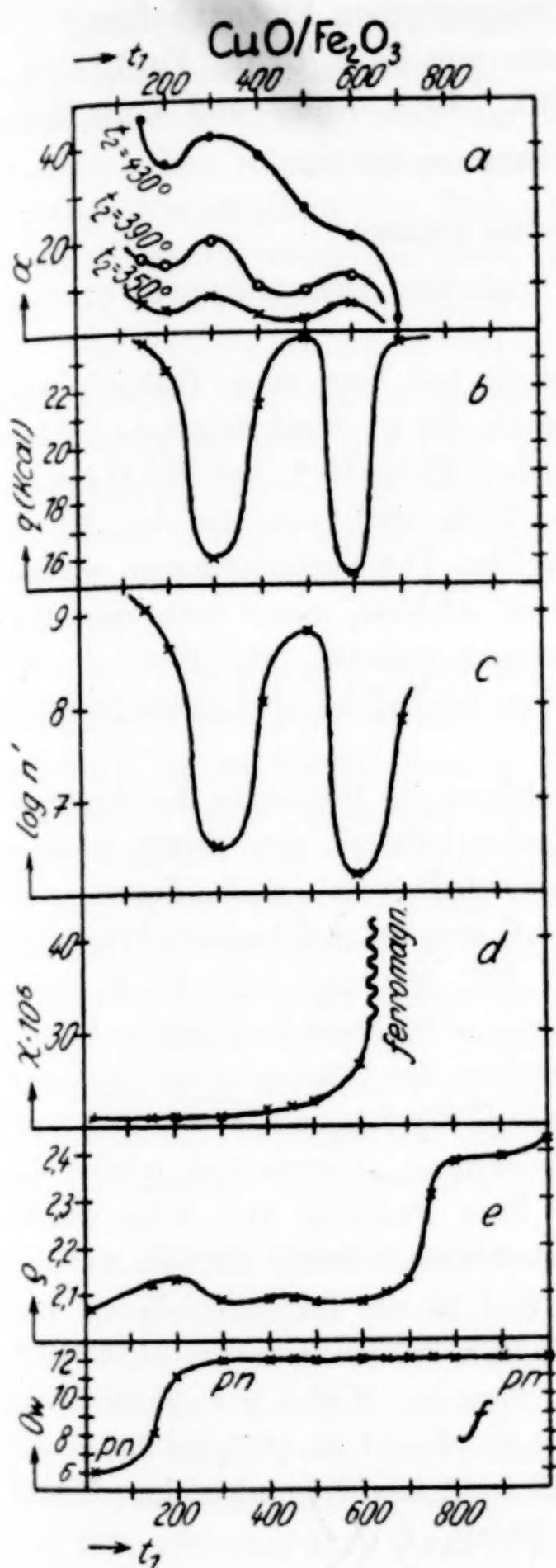


Fig. 1

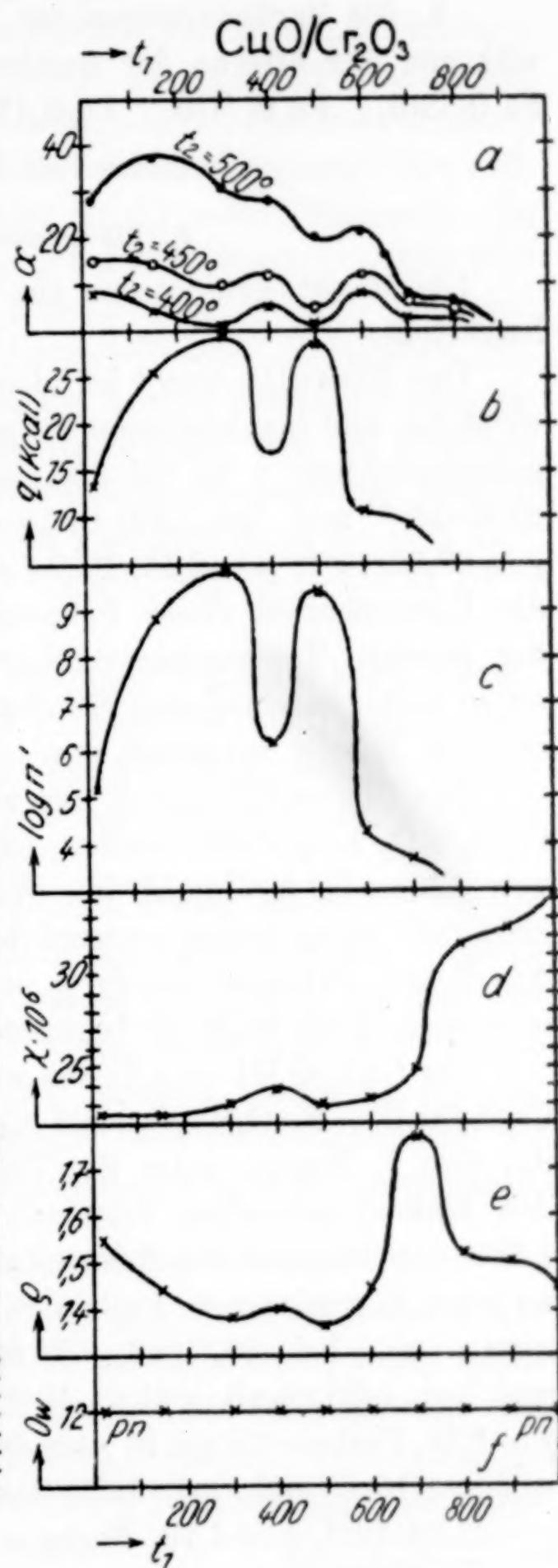


Fig. 2

Die Fig. 2 veranschaulicht die an dem System  $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$  erhaltenen Ergebnisse in der gleichen Weise wie dies vorher bei der Fig. 1 beschrieben wurde.

**3. Die Veränderungen der magnetischen Eigenschaften während des Alterns der Gemische von  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$**

Versuche von HERBERT KITTEL

**A. Die untersuchten Präparate**

Die Mischungen wurden aus folgenden Ausgangspräparaten hergestellt:

Das EisenIII-oxyd ist identisch mit dem schon früher<sup>1)</sup> verwendeten und beschriebenen Präparat. Es ist durch folgende Zahlen gekennzeichnet:  $\chi$  ist bei 480 Gauß =  $29,50 \cdot 10^{-6}$ , bei 950 Gauß =  $29,80 \cdot 10^{-6}$  und bei 1430 Gauß =  $29,42 \cdot 10^{-6}$ , also ist im Mittel  $\chi = 29,57 \cdot 10^{-6}$ ;  $\varrho = 2,55$ , Farbe = 7 ie. Die Veränderungen, welche die Eigenschaften dieses Präparates erleiden, wenn man dasselbe der gleichen Temperaturvorbehandlung aussetzt, wie dies bei den unten weiter beschriebenen Gemischen der Fall ist, sind schon früher<sup>2)</sup> in einer Tabelle mitgeteilt worden.

Das ChromIII-oxyd, aus welchem die Präparate des Systems  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  hergestellt wurden, ist identisch mit dem durch Glühen von ChromIII-hydroxyd im Wasserstoffstrom entstandenen und gleichfalls schon früher verwendeten<sup>3)</sup> und beschriebenen<sup>4)</sup> Präparat. An diesem Präparat wurde  $\chi$  bei 480, 950 und 1430 Gauß übereinstimmend mit  $33,06 \cdot 10^{-6}$  gemessen,  $\varrho = 0,91$  und die Farbe = 21 ng.

Das ChromIII-oxyd, aus welchem die Präparate der Systeme  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  hergestellt wurden, war das von E. MERCK unter der Bezeichnung „Chromoxyd reinst“ in den Handel gebrachte Präparat. Eine Packung von 1 kg wurde 4 Stunden lang auf der Schüttelmaschine gemischt; hiervon wurden an zwei verschiedenen Proben (a und b) die folgenden Werte gemessen: a)  $\chi$  bei 480 Gauß =  $30,95 \cdot 10^{-6}$ , bei 950 Gauß =  $31,00 \cdot 10^{-6}$  und bei 1430 Gauß =  $31,02 \cdot 10^{-6}$ , also im Mittel  $\chi = 30,99 \cdot 10^{-6}$ ;  $\varrho = 1,76$ , Farbe = 22 ng; b)  $\chi$  bei 480 Gauß =  $31,20 \cdot 10^{-6}$ , bei 950 Gauß =  $30,94 \cdot 10^{-6}$  und bei 1430 Gauß =  $31,00 \cdot 10^{-6}$ , also im Mittel  $\chi = 31,04 \cdot 10^{-6}$ ,  $\varrho = 1,79$ , Farbe = 22 ng.

<sup>1)</sup> 82. Mitteilung: H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1934), 50 und die dort zitierte ältere Literatur.

<sup>2)</sup> 59. Mitteilung: H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 28, Tabelle 2.

<sup>3)</sup> 84. Mitteilung: H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 1.

<sup>4)</sup> 62. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, K. STRIAL u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **39** (1933), 371; Präparat „Chromoxyd O“.

Das **Aluminiumoxyd** wurde hergestellt, indem das „Aluminiumoxyd Kahlbaum rein“ während 1 Stunde in kleinen Portionen auf 1050° gehalten und die einzelnen Anteile nachher bestens vermischt wurden. Eine solche Temperaturvorbehandlung verbürgt die vollständige Umwandlung des Präparates in die  $\alpha$ -Modifikation<sup>1)</sup>. An diesem Präparat wurde gemessen das  $\chi$  bei 3800 Gauß =  $-0,90 \cdot 10^{-6}$  und bei 4750 Gauß =  $-0,88 \cdot 10^{-6}$ ,  $\varrho = 1,23$ <sup>2)</sup>.

Das **Siliciumdioxyd** wurde hergestellt aus „Kieselsäure, gefällt, trocken“ von **MERCK**, indem kleine Anteile während 2 Stunden im elektrischen Ofen auf 1050° gehalten wurden und die einzelnen Portionen nachher auf der Schüttelvorrichtung gut vermischt wurden. Bei diesem Präparat wurde gemessen das  $\chi$  bei 3800 Gauß =  $-0,62 \cdot 10^{-6}$  und bei 4750 Gauß =  $\chi = -0,60 \cdot 10^{-6}$ , also im Mittel  $\chi = -0,61 \cdot 10^{-6}$ ;  $\varrho = 1,79$ .

Als **Titandioxyd** wurde das „Acidum titanicum anhydricum“ von **MERCK** verwendet, welches durch ein Sieb von 10000 Maschen/cm<sup>2</sup> gedrückt und nachher 2 Stunden auf der Schüttelmaschine gemischt wurde. Es wurde gemessen das  $\chi$  sowohl bei 3800 als auch bei 4750 Gauß =  $-0,30 \cdot 10^{-6}$ ;  $\varrho = 1,36$ .

Die **Mischungen** wurden hergestellt, indem die beiden Oxyde im molaren Verhältnis (z. B. 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1 SiO<sub>2</sub>) gemischt und in einem Achatmörser so lange miteinander verrieben wurden, bis das Gemenge homogen erschien. Hierauf wurde neuerdings gesiebt und 6 Stunden lang auf einer Temperatur  $t_1$  gehalten. Jedes der von uns untersuchten Präparate hat die gesamte Temperaturbehandlung der bei den niederen Temperaturen hergestellten Präparate mitgemacht.

#### B. Die Untersuchungsmethoden und die Bezeichnungsweise

sind die gleichen, wie sie schon in den früheren Arbeiten dieser Abhandlungsreihe angewendet wurden. Es bedeutet also  $\chi$  = die spezifische magnetische Massensuszeptibilität,  $\varrho$  = das Schüttgewicht und  $O_w$  = die Angabe der Farbe nach dem 24teiligen **OSTWALD**'schen Farbatlas. Von jedem Präparat wurde der  $\chi$ -Wert bei einer Feldstärke von 480, 950 und 1430 Gauß bestimmt.

<sup>1)</sup> Bezüglich des Umwandlungsgebietes der Aluminiumoxydmodifikationen vgl. W. BILTZ, A. LEMCKE u. K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 378 und die daselbst durchgeführte Diskussion der älteren Literaturangaben.

<sup>2)</sup> Die zahlreichen Angaben der Literatur über die spezifische magnetische Suszeptibilität =  $\chi$  der Aluminiumoxyde verschiedenster Vorgeschichte und Herkunft liegen in den Grenzen zwischen  $-0,098 \cdot 10^{-6}$  und  $+1,43 \cdot 10^{-6}$ ; demnach zeigt unser Präparat einen extrem hohen Diamagnetismus.

## C. Die Ergebnisse

sind in den folgenden Figuren in der schon früher angewendeten Art wiedergegeben. Bei sämtlichen in dieser Arbeit genannten Präparaten

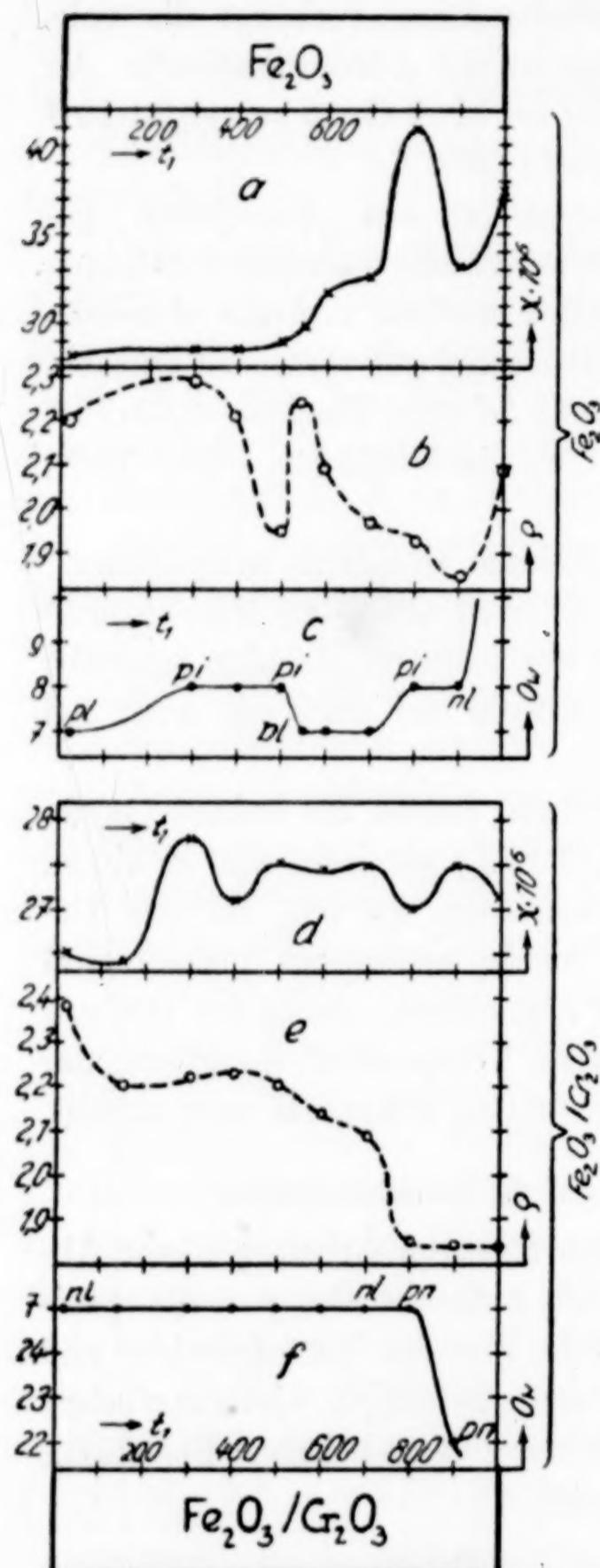


Fig. 3

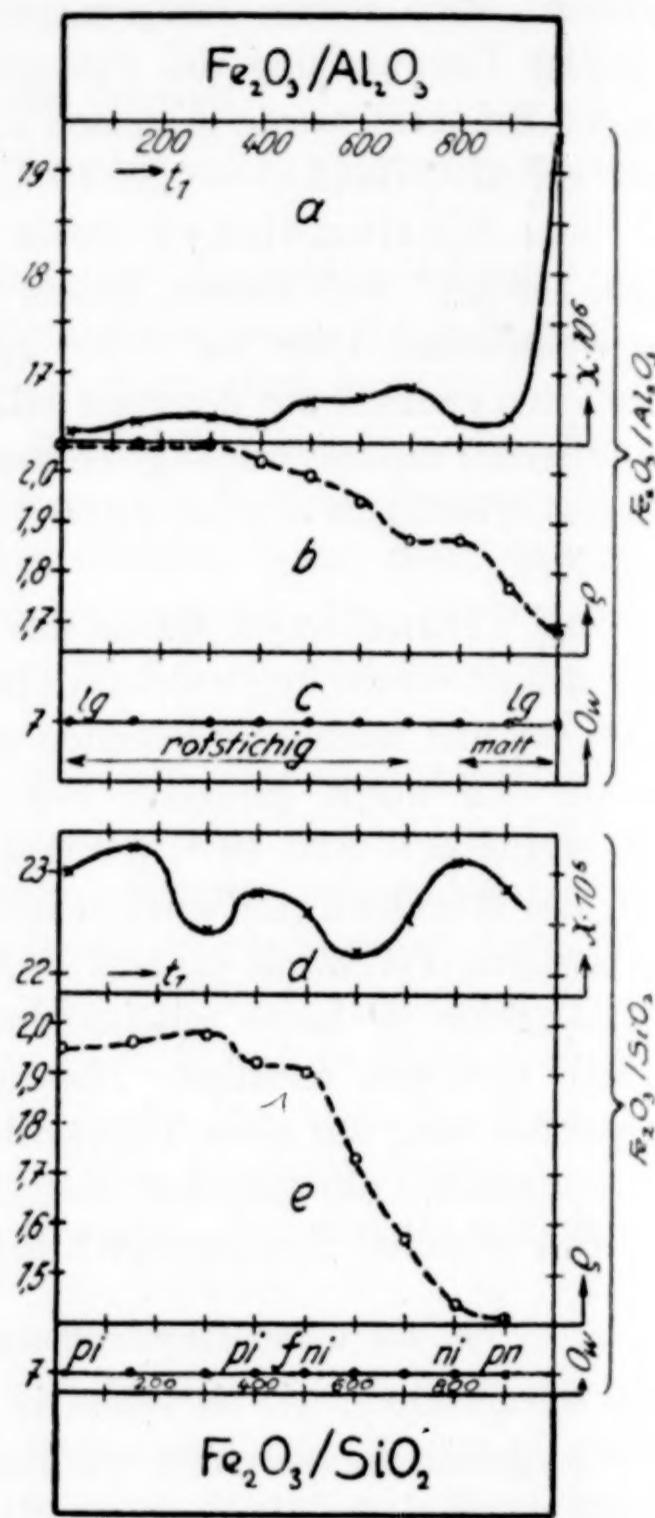


Fig. 4

geben die bei den drei verschiedenen Feldstärken ausgeführten magnetischen Messungen für ein und dasselbe Präparat die gleichen Werte, so daß es bei der Darstellung der Ergebnisse genügt, stets nur den

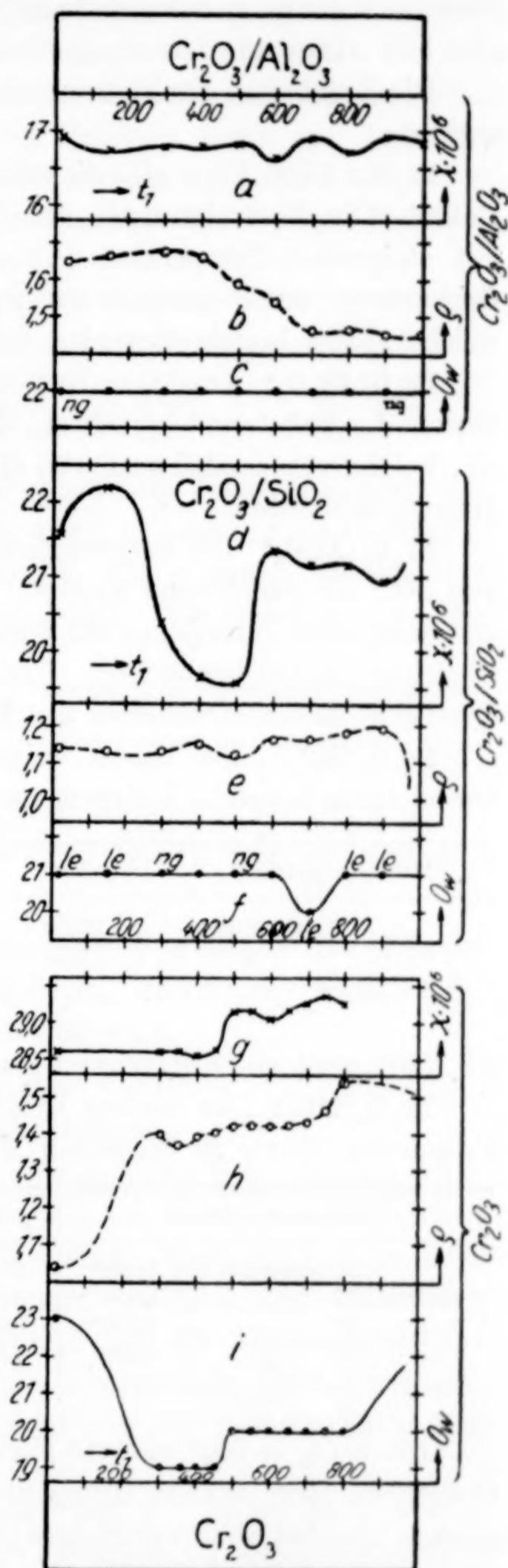
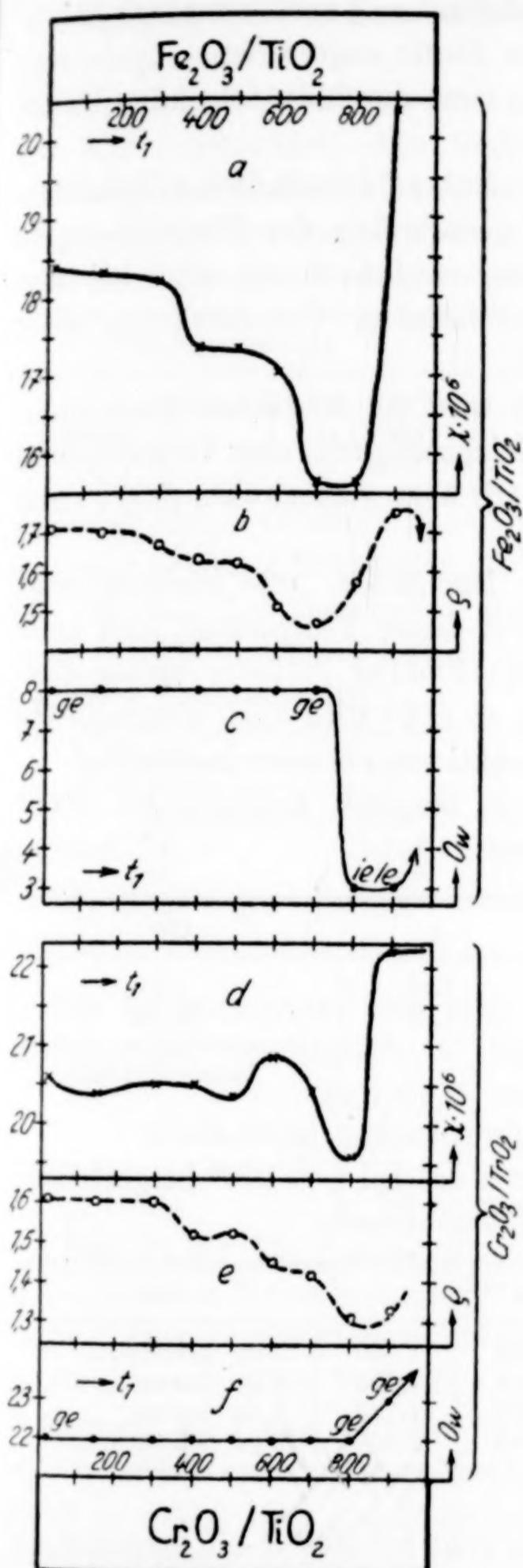


Fig. 5

Fig. 6

Mittelwert der magnetischen Suszeptibilität =  $\chi$  anzugeben; wir haben also hier nirgends ferromagnetische Stoffe angetroffen.

Die Ergebnisse der Figuren seien noch durch die folgenden Daten ergänzt:

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Diese Figur gibt die schon früher<sup>1)</sup> tabellarisch mitgeteilten Daten. Die Veränderungen der Eigenschaften des Eisen III-oxyds mit steigender Temperatur (Alterungserscheinungen) sind bei uns Gegenstand einer gesonderten ausführlichen Untersuchung, über welche später berichtet werden soll.

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Von  $t_1 = 700^\circ$  an wird ein deutliches Zusammenbacken der Substanz beobachtet. Gleichzeitig tritt eine Verdunkelung ein, welche von dunkel-graugrün ( $700^\circ$ ) über grauschwarz ( $900^\circ$ ) nach grünschwarz führt.

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Die ursprüngliche leuchtende, rote Färbung wird von  $800^\circ$  ab zunehmend matter. Bei dieser Temperatur wird auch erstmalig eine Inhomogenität infolge Bildung größerer weißer Partikelchen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) beobachtet. Etwa ab  $800^\circ$  wird auch erstmalig ein deutliches Zusammenbacken des Reaktionsgemisches beobachtet.

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>:** Bei einem weiteren längeren Erhitzen bei  $1000^\circ$  treten noch folgende Änderungen ein:

Erhitzungsdauer	$\chi \cdot 10^{+6}$	$\varrho$	Ow
12 Stunden	22,50	1,46	7 pn
weitere 8 „	24,33	1,37	12 pn schwarzviolett, feine kleine Kristalle

Ab  $700^\circ$  wird ein deutliches Zusammenbacken beobachtet.

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>:** Das weitere Erhitzen des bei  $t_1 = 900^\circ$  hergestellten Präparates führte zu folgenden Meßergebnissen:

Erhitzungsdauer	$\chi \cdot 10^{+6}$	$\varrho$	Ow
30 Stunden bei $1000^\circ$	27,54	1,560	5 ng graubraun
weitere 32 „ „ $1000^\circ$	32,12	1,634	5 lg braun
„ 58 „ „ $1000^\circ$	32,04	1,725	5 ng braun
„ 24 „ „ $1300^\circ$	43,41	2,467	9 pn schwarz, rot- stichig

Die bis  $t_1 = 700^\circ$  violette Farbe geht bei  $800^\circ$  in ein schmutziges Ockergelb über, dessen Graugehalt mit steigender Temperatur zunimmt. Das bei  $1300^\circ$  vorerhitzte Präparat ist graphitgrau, zusammengebacken und fein kristallin, der Strich ist rot.

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung 2 S. 230.

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Das Zusammenbacken wird erstmalig bei  $t_1 = 700^\circ$  beobachtet.

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>:** Auch hier wird das Zusammenbacken erstmalig bei  $t_1 = 700^\circ$  beobachtet. Ein weiteres Erhitzen führt ein Aufhellen des Farbtones herbei. Bei  $t_1 = 1000^\circ$  werden feine Kriställchen im Pulver und an der Tiegelwandung beobachtet. Ein weiteres Erhitzen führt zu folgenden Beobachtungen:

Erhitzungsdauer	$\chi \cdot 10^{+6}$	$\varrho$	Ow
12 Stunden bei $1000^\circ$	21,90	1,05	22 le
weitere 8 „ „ $1000^\circ$	19,72	0,997	21—22 ie
„ 60 „ „ $1000^\circ$	23,83	1,04	22 ie

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>:** Oberhalb  $t_1 = 800^\circ$  findet ein Zusammenballen der Substanz zu feinen Kugelchen statt, wobei gleichzeitig die Haftfähigkeit am Glas herabgemindert erscheint. Ein weiteres Erhitzen des bis  $t_1 = 900^\circ$  erhitzten hellen, graugrünen Präparates zeigte die folgenden Erscheinungen:

Erhitzungsdauer	$\chi \cdot 10^{+6}$	$\varrho$	Ow
24 Stunden bei $1000^\circ$	22,18	1,39	1 lg hell olivgrün
weitere 24 „ „ $1000^\circ$	23,43	1,39	1 pi dunkel oliv
„ 76 „ „ $1000^\circ$	18,68	1,465	1 pi dunkel oliv
„ 12 „ „ $1300^\circ$	19,87	1,38	3 pi braun, grünstichig

#### 4. Die Veränderungen der Hygroskopizität während des Alterns der Gemische von MgO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Versuche von SUSANNE CASSIRER

##### A. Die untersuchten Präparate

**MgO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Die Ausgangspräparate und ihre Mischungen wurden in der gleichen Weise hergestellt, wie dies schon früher<sup>1)</sup> beschrieben wurde. Abweichend hiervon erfolgte hier die Mischung, jedoch nicht im stöchiometrischen Verhältnis, sondern die Mischungen enthielten 50 Gew.-% MgO und 50 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das als Ausgangspräparat verwendete Eisenoxyd war durch die magnetische Massensuszeptibilität  $\chi = 35,0 \cdot 10^{-6}$ , das Schüttgewicht  $\varrho = 2,05$  und die Farbe 7 pi gekennzeichnet.

**ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Die Ausgangspräparate und ihre Mischungen, welche hier wie auch bei allen nachfolgenden Systemen im stöchiometrischen

<sup>1)</sup> 80. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, W. NOVÁK-SCHREIBER u. H. KITTEL, Z. phys. Chem. (A) 171 (1934), 84; 3. Abschnitt, Versuchsreihe a).

Verhältnis (1  $\text{MeO}$ :1  $\text{R}_2\text{O}_3$ ) gemengt waren, sind gleichfalls schon früher<sup>1)</sup> beschrieben worden. Das als Ausgangspräparat verwendete Zinkoxyd wurde durch zweistündiges Erhitzen des käuflichen „Zinkcarbonat Merck purum“ in kleinen Anteilen auf 550° hergestellt. Das hier als Ausgangspräparat verwendete Eisenoxyd war gekennzeichnet durch  $\chi = 26,1 \cdot 10^{-6}$  und  $\varrho = 2,75$ .

**BeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Die Ausgangspräparate und deren Mischungen wurden in der gleichen Weise hergestellt, wie dies schon früher<sup>2)</sup> für eine Präparatenreihe beschrieben ist, nur daß diesmal jedes Präparat für sich während 6 Stunden auf die Temperatur  $t_1$  erhitzt wurde, somit also die einzelnen Präparate die Temperaturvorbehandlung der übrigen nicht mitgemacht haben.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Diese Präparatenreihe wurde in der gleichen Weise hergestellt, wie dies früher<sup>3)</sup> beschrieben wurde, nur daß auch hier jedes Präparat ohne die Temperaturvorbehandlung der vorangehenden Präparate für sich während 6 Stunden auf die Temperatur  $t_1$  erhitzt wurde. Einzelne Kontrollversuche an den entsprechenden Präparaten der KITTEL'schen Reihe zeigten nahezu das gleiche hygroskopische Verhalten.

**ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Das hier verwendete Zinkoxyd war das gleiche, wie es bei der Reihe ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet wurde; als Chromoxyd wurde das „Chromoxyd reinst“ von MERCK verwendet, welches durch  $\chi = 31,0 \cdot 10^{-6}$  und die Farbe = 22 ng gekennzeichnet ist. Die Herstellung der stöchiometrischen Gemische erfolgte in der üblichen Weise (also z. B. so wie hier bei ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Während des Erhitzen auf die Temperatur  $t_1$  wurde über das Präparat ein trockener Wasserstoffstrom geleitet.

**CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Das Kupferoxyd war gleich dem schon früher<sup>4)</sup> beschriebenen; das Aluminiumoxyd war gleich demjenigen, das auch für die übrigen Präparatenreihen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Komponente verwendet wurde. Herstellung der Gemische wie vorhin; jedes Präparat hat die Temperaturvorbehandlung der bei den niederen Temperaturen

<sup>1)</sup> 89. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. E. TSCHAKERT u. H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 241; 2. Abschnitt, Präparatenreihe I bzw. II.

<sup>2)</sup> 69. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL, Gazz. Chim. Ital. **63** (1933), 833; Abschnitt 2, Versuchsreihe I. Es wurde also ein durch Erhitzen von Berylliumcarbonat hergestelltes Berylliumoxyd im stöchiometrischen Verhältnis mit Eisenoxyd gemischt.

<sup>3)</sup> Vgl. Abschnitt 3 A.

<sup>4)</sup> 82. Mitteilung: H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1934), 49; Abschnitt 2.

hergestellten Präparate mitgemacht; bei  $t_1 = 800^\circ$  wurde ein Zusammenbacken beobachtet. Sämtliche hier untersuchten Präparate dieses Systems hatten ein  $\chi$ , welches sich nur sehr wenig von Null unterschied.

### B. Versuchsanordnung

Innerhalb ein und derselben Präparatenreihe wurde von jedem Präparat die gleiche Menge  $= a$  in untereinander ganz gleiche Wägegläschen ( $d = 3,0$  cm) in stets der gleichen Art eingewogen. Die in den offenen Wägegläschen befindlichen Einwaagen wurden gleichzeitig in einen Exsikkator gestellt, welcher mit Schwefelsäure ( $D = 1,283$ ) beschickt und von Wasser mit der konstanten Temperatur  $21,0^\circ$  umgeben war. Der Verlauf der Wasseraufnahme wurde festgestellt, indem jedes Präparat nach bestimmten Zeiten  $\tau$  im verschlossenen Wägegläschen gewogen und dann wieder wie früher in den Exsikkator gestellt wurde. Es betrug  $a$ : in der Präparatenreihe  $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  1 g; in der Präparatenreihe  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,8 g; in der Präparatenreihe  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  1 g; in der Präparatenreihe  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  0,9 g; in der Präparatenreihe  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  1,7 g und in der Präparatenreihe  $\text{BeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,5 g.

### C. Die Ergebnisse

sind in den Fig. 7—11 wiedergegeben. Bei allen Figuren (mit Ausnahme von 8d und 11c) ist wieder auf der Abszissenachse die Temperatur der Vorbehandlung  $= t_1$  aufgetragen. In den Figuren 7a, 8a, 9a, 10a und 11a ist auf den Ordinatenachsen die Anzahl Mole  $\text{H}_2\text{O} = n \cdot 10^{-4}$  verzeichnet, welche ein Mol des Bodenkörpers (z. B. ein Mol  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in der vorher beschriebenen Versuchsanordnung nach der Zeit  $\tau$  (Stunden) aufgenommen hat; in diesen Figuren ist die Zeit  $\tau$  bei jeder Kurve vermerkt. In den Fig. 8d und 11c sind auf der Abszissenachse die Werte für  $\log \tau$  und auf der Ordinatenachse die Werte für  $n$  angegeben; diese Kurven geben somit den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme bei ein und demselben Präparat wieder; jeder Kurve ist die das betreffende Präparat kennzeichnende Darstellungstemperatur  $= t_1$  hinzugefügt.

Die Fig. 7 bezieht sich auf das System  $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Hier bezieht sich der Wert  $n$  auf 1 Mol  $\text{MgO}$  und die (entsprechend den von uns gewählten Mischungsverhältnissen) zugehörige Menge  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die in der Fig. 7a gestrichelt eingetragenen Kurven betreffen unser reines, unvermischttes Magnesiumoxydpräparat. Es wurde den gleichen Temperaturvorbehandlungen und nachher den gleichen Untersuchungen unterworfen, wie dies im übrigen bei den Gemischen der

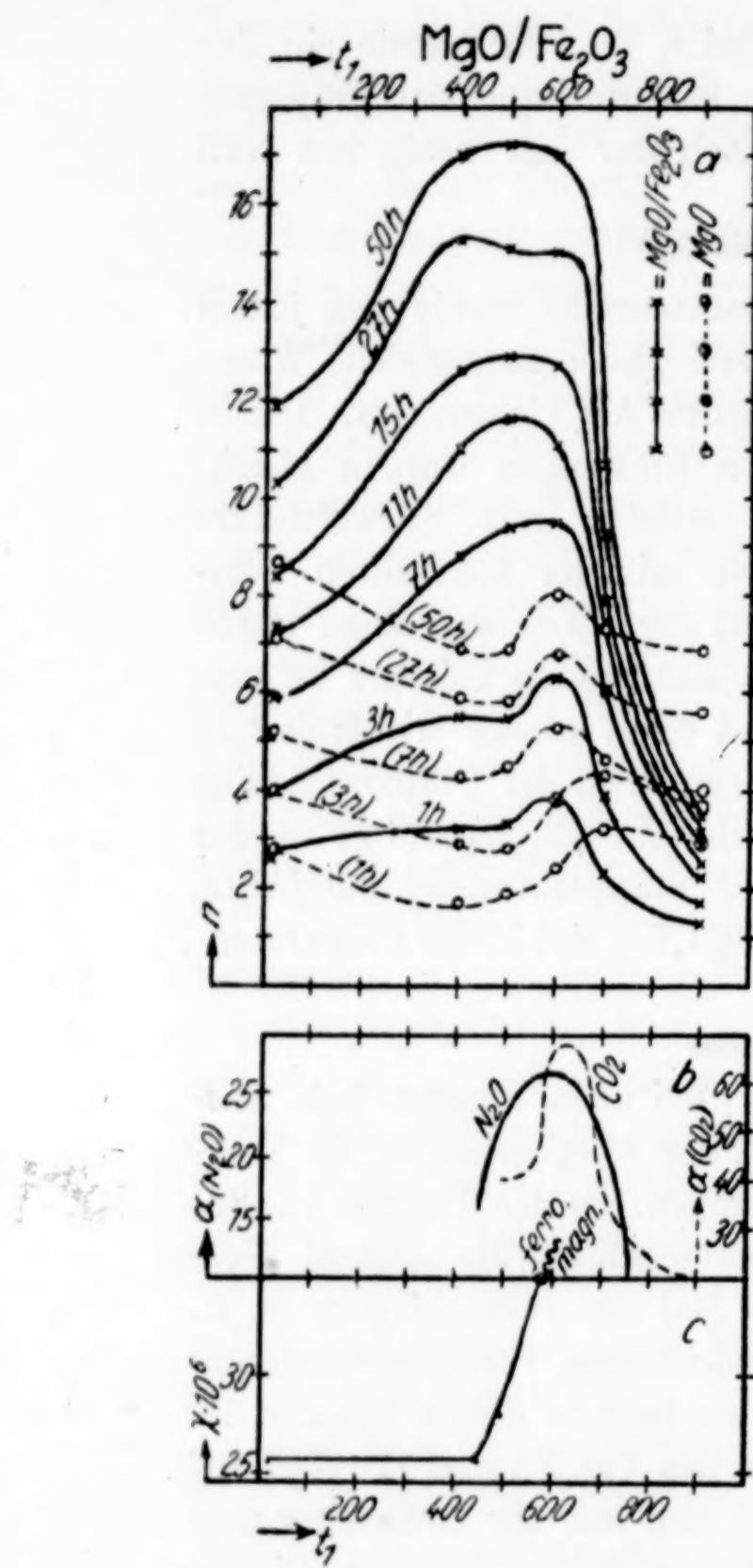


Fig. 7

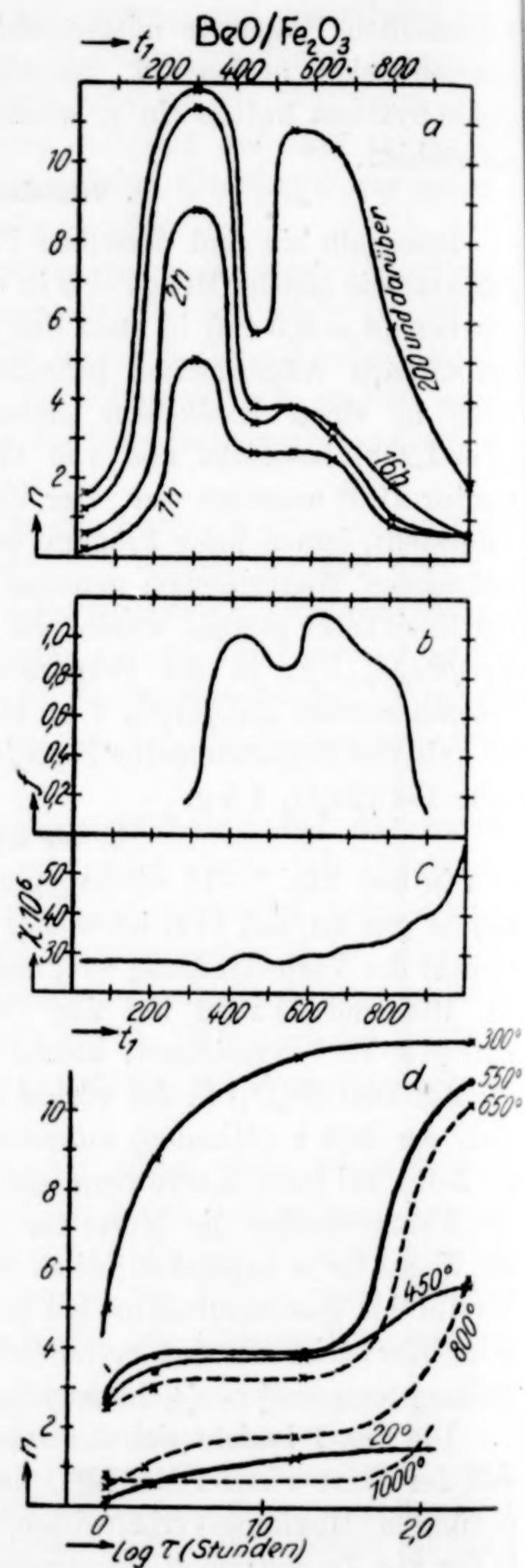


Fig. 8

Fall war. Bei den Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme wurde immer die gleiche Menge MgO eingewogen,

wie sie sonst in den für die gleichen Untersuchungen bestimmten Einwaagen des Gemisches enthalten war. Für die nachfolgende Besprechung der Ergebnisse sind in der Fig. 7b auf der Ordinatenachse die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem  $N_2O$ -Zerfall ( $= \alpha N_2O$ )<sup>1)</sup> und Kohlendioxydbildung ( $= \alpha CO_2$  Bezugsordinate rechts, Kurve

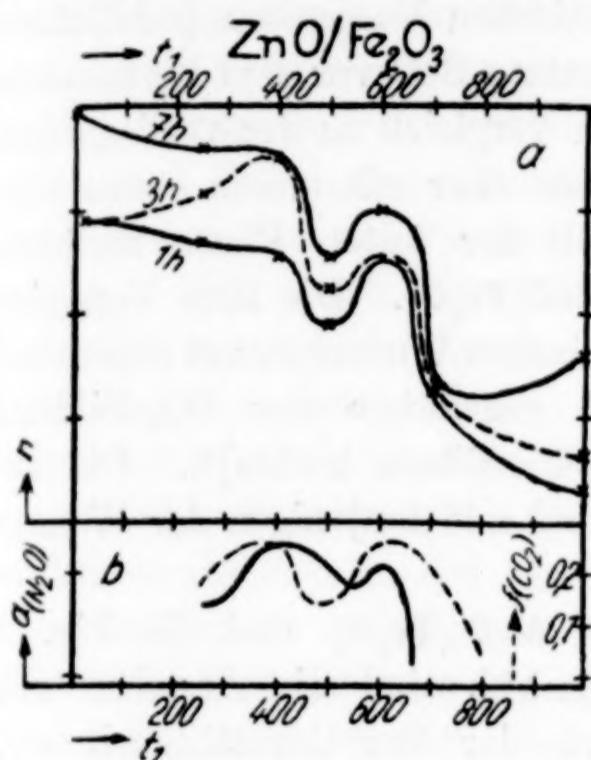


Fig. 9

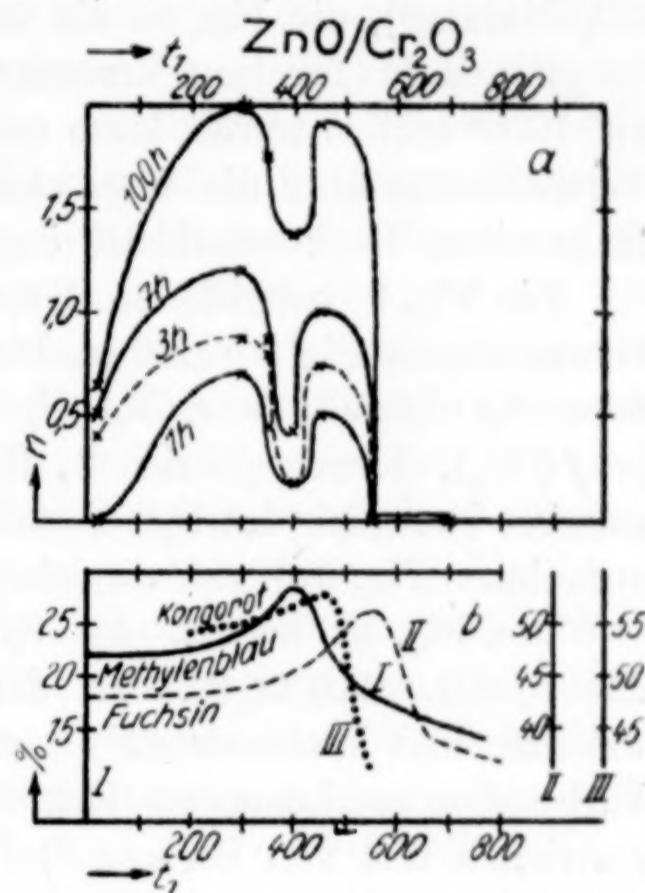


Fig. 9

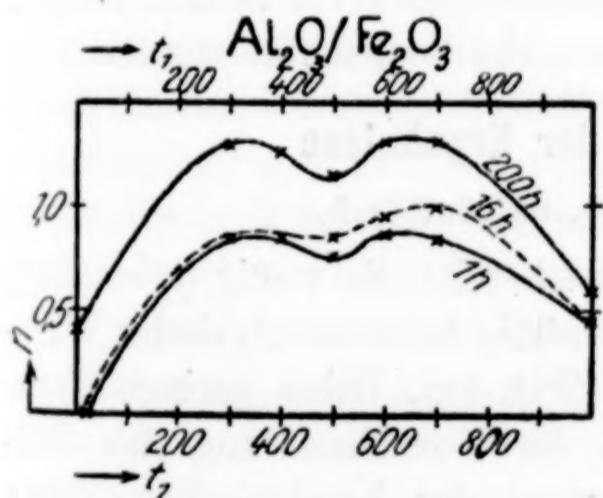


Fig. 10

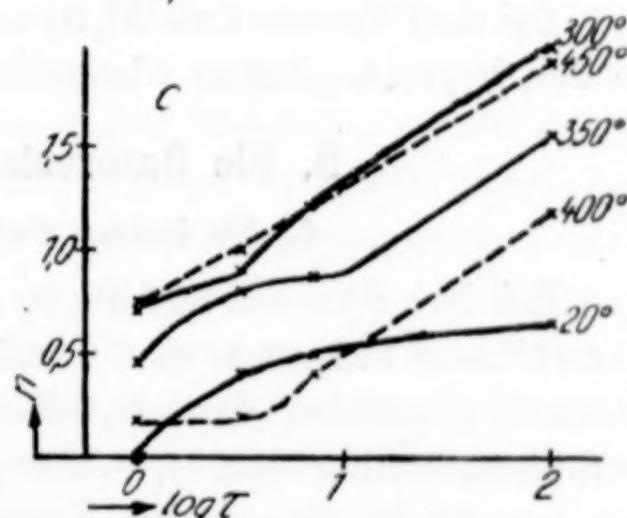


Fig. 11

gestrichelt)<sup>2)</sup> und in der Fig. 7c die magnetischen Massensuszeptibilitäten<sup>3)</sup> =  $\chi$  eingetragen. Bei einem Vergleich muß man berück-

<sup>1)</sup> 80. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, W. NOVÁK-SCHREIBER u. H. KITTEL, Z. phys. Chem. (A) 171 (1934), 83, 3. Abschnitt, Fig. 1,  $t_2 = 530^\circ$ .

<sup>2)</sup> 72. Mitteilung: E. ROSENKRANZ, B. STEINER u. H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934), 22, Abschnitt 2, Fig. 1.

<sup>3)</sup> 64. Mitteilung: H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 212 (1933), 209, 3 Abschnitt, Tabelle 2.

sichtigen, daß sich die Fig. 7b und 7c (im Gegensatz zu denjenigen der Fig. 7a) auf Gemische im stöchiometrischen Verhältnisse beziehen.

Die Fig. 8 betrifft das System **BeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Die Fig. 8b und 8c ziehen gleichfalls frühere Ergebnisse zum Vergleich heran; die Fig. 8b gibt ein Bild des katalytischen Wirkungsgrades ( $=f$ ) gegenüber der CO<sub>2</sub>-Bildung<sup>1)</sup>, die Fig. 8c die magnetischen Massensuszeptibilitäten ( $=\chi$ )<sup>2)</sup>; da das für diese Versuche benutzte BeO vor dem Vermischen auf 1000° erhitzt wurde, kann man im Vergleich zu der vorliegenden Versuchsreihe über die Wasseraufnahme eher mit einem etwas verlangsamten Reaktionsablauf innerhalb der festen Phase rechnen.

Die Fig. 9 betrifft das System **ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Die zum Vergleich herangezogene Fig. 9b gibt den katalytischen Wirkungsgrad gegenüber dem N<sub>2</sub>O-Zerfall [ $=\alpha$  (N<sub>2</sub>O)]<sup>3)</sup> und gegenüber der CO<sub>2</sub>-Bildung [ $=f$  (CO<sub>2</sub>), Kurve gestrichelt, Bezugskoordinate rechts]<sup>4)</sup>. Die Ergebnisse bezüglich des N<sub>2</sub>O-Zerfalles sind mit denjenigen der Wasseraufnahme (Fig. 8a) gut vergleichbar.

Die Fig. 10 betrifft das System **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** und die Fig. 11 das System **ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. In der Fig. 11b sind die Angaben von JANDER und WEITENDORF<sup>5)</sup> bezüglich der Sorptionsfähigkeit von Farbstoffen aus Lösungen (Kurve I Methylenblau, Kurve II Fuchs) gestrichelt und von HAMPEL<sup>6)</sup> (Kurve III Kongorot, punktiert).

Bei dem System **CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** konnten nennenswerte Veränderungen in den hygroskopischen Eigenschaften nicht beobachtet werden.

## 5. Die Besprechung der Ergebnisse

### A. Die Systeme CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bei dem System **CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** zeigen bereits die wenig ( $t_1 = 150^\circ$ ) vorerhitzten Präparate eine verhältnismäßig hohe katalytische Wirkung gegenüber dem N<sub>2</sub>O-Zerfall (Fig. 1a). Eine geringe Temperatursteigerung (auf  $t_1 = 200^\circ$ ) in der Vorbehandlung des Präparates führte eine kleine Verminderung der katalytischen Wirkung herbei. Ähnliche Herabminderungen wurden in diesem Temperaturgebiet bei dem System ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von HAMPEL (90. Mitt.,

<sup>1)</sup> 75. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. 40 (1934), 306, Fig. 4.

<sup>2)</sup> 69. Mitteilung: I. c. Tabelle 1, Versuchsreihe II.

<sup>3)</sup> 89. Mitteilung: I. c. Fig. 1,  $t_2 = 550^\circ$ .

<sup>4)</sup> 75. Mitteilung: I. c. Fig. 3.

<sup>5)</sup> W. JANDER u. K. F. WEITENDORF, Z. Elektrochem. 41 (1935), 435, Fig. 4.

<sup>6)</sup> 90. Mitteilung: J. HAMPEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 297, Fig. 2, Präparatenreihe II.

Fig. 2) in bezug auf die Sorptionsfähigkeit gegenüber Farbstofflösungen beobachtet und als eine Vergrößerung des Abdeckungseffektes infolge mäßiger Temperatursteigerung gedeutet (Periode a; vgl. Abschnitt 1). Nachdem diese sinkende Tendenz das Minimum erreicht hat ( $t_1 = 200^\circ$ ), bewirkt von da ab eine weitere Steigerung der Vorbehandlungstemperatur einen Anstieg der katalytischen Wirksamkeit (Periode b), der zu einem Maximum ( $t_1 = 300^\circ$ ) führt. Hierauf erfolgt wiederum ein Absinken der katalytischen Wirksamkeiten (Periode c), das zu einem Minimum führt ( $t_1 = 450^\circ$ ). Dieses Minimum (und ebenso das nachfolgende Maximum) ist bei den für  $t_2 = 350^\circ$  und  $t_2 = 390^\circ$  zuständigen Kurven richtig ausgebildet, bei der für  $t_2 = 430^\circ$  zuständigen Kurve erscheint es als „verdecktes Minimum“ (und ebenso nachfolgend als „verdecktes Maximum“), d. h. nicht der Gang von  $\alpha$  selbst, sondern derjenige von  $d\alpha/dt_1$  zeigt hier den entsprechenden Wendepunkt. Eine solche Sachlage kann also vorliegen, trotzdem alle drei in der Fig. 1a gezeichneten Kurven der gleichen Gesetzmäßigkeit unterliegen (bei den einzelnen Präparaten gleiche Werte der Konstanten  $q$  und  $n'$  in der ARRHENIUS'schen Gleichung). Dieser Fall zeigt deutlich, daß auch die „verdeckten Wendepunkte“ prinzipiell in der gleichen Weise gewertet werden wollen wie die vollkommen ausgebildeten Wendepunkte.

Bis zu dem eben betrachteten Minimum ( $t_1 = 450^\circ$ ) zeigen die magnetischen Eigenschaften keine Veränderungen. Alle die bisher geschilderten Vorgänge betreffen nur solche Moleküle, welche in der Oberfläche liegen, und das ist nur ein winziger Bruchteil sämtlicher vorhandener Moleküle. Bei den nun folgenden Vorgängen sind auch solche Moleküle beteiligt, welche bis jetzt im Innern der Kristallgitter gelagert waren und nun auf jene Temperatur gebracht werden, in welcher sie den TAMMANN'schen Platzwechsel („innere Diffusion“) vollziehen. Eine strenge Scheidung in die bei tieferen Temperaturen sich vollziehenden reinen Oberflächenvorgänge einerseits und die bei höheren Temperaturen unter Beteiligung der Innenmoleküle ablaufenden Vorgänge andererseits ist aus praktischen und theoretischen Gründen notwendig. (Vgl. den nachfolgenden Abschnitt 5 D.)

Auf das Minimum ( $t_1 = 450^\circ$ ) erfolgt ein neuerlicher Anstieg der katalytischen Wirksamkeiten (Periode d), der zu einem Maximum ( $t_1 = 600^\circ$ ) führt. In diesem Teil zeigen die magnetischen Suszeptibilitäten ein steiles Ansteigen (Fig. 1d), behalten jedoch ihren paramagnetischen Charakter bei. Aus diesem Grunde kann man innerhalb dieser Periode auf keinen Fall schon eine Bildung von Kupfer-

ferritkristallen annehmen, denn diese sind ferromagnetisch. Wenn wir mit JANDER den hier zugrunde liegenden Vorgang als die Ausbildung („Verdickung“) einer Reaktionshaut ansehen, so muß doch betont werden, daß hier sicher noch keine Bildung kristallisierter Aggregate von Kupferferrit erfolgt und daß daher in dem JANDER'schen Schema<sup>1)</sup> (S. 444, Zusammenfassung, Punkt 3), wo diese beiden Vorgänge in den gleichen Lebensabschnitt eingeordnet werden, eine Unterteilung notwendig ist. Daß die erste Aktivierungsperiode (Periode b) zu Präparaten von dem gleichen  $q$ -Wert (= etwa 15 500 cal) führt wie die zweite Aktivierungsperiode (Periode d), würde die Annahme erlauben, daß die durch diese beiden Aktivierungen bewirkten Zustände, insoweit sie in der Oberfläche liegen, der Qualität nach einander gleich sind; die Zahl der so aktivierten und dem zu katalysierenden Gasgemisch zugänglichen Stellen müßte allerdings bei der zweiten Aktivierung etwas kleiner (das zugehörige  $n'$  ist nur etwa halb so groß wie bei der ersten Aktivierung) angenommen werden.

Ob in dieser zweiten Aktivierungsperiode (Periode d) außer der Ausbildung einer amorphen oder pseudomorphen Reaktionshaut nicht auch noch andere Vorgänge wichtig sind, ist fraglich. Nimmt man an, daß der Anstieg der paramagnetischen (= feldstärkenunabhängigen) Eigenschaften von der Reaktionshaut herrührt, so wird man, falls man ihre Dicke nicht erheblich größer als in molekularen Dimensionen annimmt, für die isoliert gedachte Haut sehr unwahrscheinlich hohe, jedoch feldstärkenunabhängige Werte für die molare Suszeptibilität errechnen. Nimmt man hingegen an [z. B. bei dem System  $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>2)</sup> <sup>3)</sup> ], daß die Menge der gebildeten Reaktionshaut proportional der abgegebenen  $\text{CO}_2$ -Menge ist (welche

<sup>1)</sup> Kurz vor Abschluß der vorliegenden Arbeit erscheint zu der Frage nach dem Verlauf der Reaktionen im festen Zustand ein wertvoller Beitrag von W. JANDER u. K. F. WEITENDORF, Z. Elektrochem. 41 (1935), 435—444. Die Beobachtungen der Spinellbildung aus  $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  führen dort gleichfalls zu einer Beschreibung der einzelnen Abschnitte des Reaktionsverlaufes (vgl. vor allem die Zusammenfassung am Ende der Arbeit) mit dem Anspruch auf allgemeine Gültigkeit für Additionsreaktionen zwischen festen Stoffen. Das JANDER'sche und unser Reaktionsschema zeigen in den wesentlichsten Merkmalen Übereinstimmung und lassen sich leicht gegenseitig anpassen und ergänzen. Auf die schärfere Formulierung einiger aus dem Vergleich sich ergebender Probleme wird in dieser Abhandlung auf der zuständigen Stelle eingegangen werden.

<sup>2)</sup> 81. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, J. FUNKE u. H. KITTEL, Journ. Amer. chem. Soc., derzeit im Druck.

<sup>3)</sup> 78. Mitteilung: H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 256.

erfahrungsgemäß ihrerseits proportional dem paramagnetischen Anstieg ist), so wären (z. B. bei dem System  $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Präparate, welche bis zu 60% aus der Reaktionshaut bestehen, herstellbar; für einen solchen Sachverhalt ergeben sich aber wieder in den Röntgenogrammen keine Anhaltspunkte. Die bisher festgestellten Tatsachen drängen daher immer mehr zu der Annahme, daß in dieser Periode auch ein einseitiges oder gegenseitiges Eindringen der einen Molekülart in das Gitter der anderen Komponente stattfindet. Diese Zustände, insbesondere auch die durch diese Vorgänge hervorgerufene Gitterlockerung könnten das starke Ansteigen der paramagnetischen Eigenschaften erklären. Die zuerst eindringenden Moleküle leisten den ersten und schwersten Teil der „Aufweitungsarbeit“<sup>1)</sup>. Erst dort, wo die eingedrungenen Moleküle in einer ausreichenden Konzentration vertreten sind, kann die Bildung des kristallisierten Additionsproduktes erfolgen; inwieweit dies tatsächlich zutrifft, wird von der Keimbildungsgeschwindigkeit abhängen. (Über die Wirkung künstlich zugesetzter Keime vgl. 81. Mitt. I. c.) Die Frage, ob der chemischen Vereinigung eine (wenn auch vielleicht sehr geringfügige) teilweise Lösung vorangeht, prüfen wir derzeit durch Aufnahme von Präzisionsröntgenogrammen [vgl. 85 Mitt.<sup>2)</sup>, Abschnitt 3].

Auf das Maximum ( $t_1 = 600^\circ$ ) erfolgt ein neuerlicher Abfall der katalytischen Wirksamkeiten (Periode e). Der Abfall beginnt sehr genau an der Stelle, wo die in dieser Beziehung äußerst empfindlichen magnetischen Messungen erstmalig das Auftreten von Ferromagnetismus und damit die beginnende Bildung von kristallisiertem Kupferrillit anzeigen. In dem Maße, als deren Bildung fortschreitet, sinkt die katalytische Wirksamkeit. — Über die letzte Periode (Periode f), welche in einer Ausheilung der Gitterbaufehler besteht, haben wir bei diesem System keinerlei Beobachtungen angestellt.

Die zwei Maxima der katalytischen Wirksamkeiten (bei  $t_1 = 300^\circ$  bzw.  $600^\circ$ ) kommen durch zwei Minima der  $q$ -Werte (15860 bzw. 15330 cal) und durch zwei Minima der  $n'$ -Werte ( $10^{6.48}$  bzw.  $10^{6.19}$ ) zum Ausdruck (Fig. 1a und 1b). Ein solcher symbater Verlauf der  $q$ - und  $\log n'$ -Werte hat sich bis jetzt fast bei allen von uns diesbezüglich untersuchten Systemen gezeigt (z. B. auch bei  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , vgl. Fig. 2b und 2c) und wurde auch von anderen Autoren beobachtet

<sup>1)</sup> Entsprechend dem Vorstellungskreis von W. BILTZ, Naturwissenschaften 13 (1925), 500.

<sup>2)</sup> 85. Mitteilung: TH. MEYER, G. F. HÜTTIG, O. HNEVKOVSKY u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. 41 (1935), 429.

und diskutiert. E. ROSENKRANZ erklärt diese Erscheinung so, daß die katalytisch aktiveren Stellen (entsprechend kleineren  $q$ -Werten) auch die geringere Lebensdauer haben und somit in kleinerer Anzahl (entsprechend kleineren  $n'$ -Werten) vorhanden sind.

Die Prüfung der katalytischen Wirksamkeiten findet bei etwas erhöhten Temperaturen (z. B. hier etwa zwischen 350 und 430°) statt. Demnach kann während dieser Untersuchungen mit einem Altern der bei tieferen Temperaturen hergestellten Präparate gerechnet werden. Wir glauben indessen, daß dieser Einfluß bei unseren Versuchsreihen gering ist; denn die Dauer des katalytischen Versuches ist gering im Vergleich zur Dauer der Temperaturvorbehandlung; ferner kann man aus dem Prinzip der Stabilisierung durch Sorptiva [50. Mitt.<sup>1)</sup>], Abschnitt 5 und Fig. 2) folgern, daß ein Katalysator, der arbeitet, langsamer altert, als wenn er sich während der gleichen Dauer und bei der gleichen Temperatur etwa im Vakuum oder einem inerten Gas befindet. Im übrigen bedeutet das Altern des Katalysators, auch während er in Verwendung ist, eine Veränderung der katalytischen Wirksamkeiten entsprechend einem Fortschreiten auf der Kurve (z. B. Fig. 1a oder 2a) von links nach rechts. Ein Katalysator, dessen Zustand einem Minimum des Wirkungsgrades entspricht, oder allgemeiner ausgedrückt, dessen Zustand einem Kurvenpunkt entspricht mit nach rechts ansteigendem Ast, wird seinen Wirkungsgrad mit der Zeit verbessern („der Katalysator braucht Zeit, um sich auf die Reaktion einzustellen“), während ein Katalysator, dessen Zustand durch einen Punkt auf einem nach rechts abfallenden Kurventeil abgebildet wird, im Verlaufe seiner Verwendung schlechter wird. Alle Veränderungen des Katalysators während seiner Verwendung werden um so langsamer verlaufen, je höher die Temperatur der Vorbehandlung im Vergleich zu der Temperatur im Katalysatorofen war. Bei diesen Aussagen ist auf Komplikationen, wie sie etwa durch Vergiftungen und ähnliches herbeigeführt werden können, keine Rücksicht genommen.

Unsere Ergebnisse an dem System  $\mathbf{CuO}/\mathbf{Cr}_2\mathbf{O}_3$  (Fig. 2) können durch geringfügige Chromatbildung etwas beeinflußt [vgl. die Kritik von JANDER<sup>2)</sup> bezüglich unserer Versuche an dem System  $\mathbf{ZnO}/\mathbf{Cr}_2\mathbf{O}_3$ ], keineswegs aber bestimmt worden sein; die Bedenken bezüglich dieses Einflusses beziehen sich nicht nur auf die Herstellung, sondern

<sup>1)</sup> 50. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 442.

<sup>2)</sup> Vgl. Anmerkung 1 S. 242.

auch auf die Vorgänge im Katalysatorofen. Das Verhalten dieses Systems ist dem des Systems  $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  weitgehend analog. Der Versuch zu einer Teilung des gesamten Verlaufes in die einzelnen Perioden ist schon früher (91. Mitt., Tabelle 1) gemacht worden. Es steht noch keineswegs fest, ob bei den Chromiten die Periode d von einem Anstieg der magnetischen Suszeptibilitäten in größerem Ausmaße begleitet sein muß.

#### B. Die Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Wenn das Gemisch des Oxyds eines zweiwertigen Metalls und des paramagnetischen Oxyds eines dreiwertigen Metalls altert, so werden die magnetischen Suszeptibilitäten hierbei große Veränderungen zeigen. Die magnetischen Änderungen, welche die paramagnetische Komponente (etwa z. B. infolge der Ausheilung von Gitterbaufehlern) unter den gleichen Verhältnissen für sich allein im ungemischten Zustand erleidet, ist meist verhältnismäßig gering. Anders ist es bei den Gemischen, deren Reaktionsziel nicht die chemische Vereinigung ist. Die während des Alterns solcher Gemische auftretenden Veränderungen in den magnetischen Eigenschaften werden vielfach geringer sein, als die der einzelnen Komponente, so daß deren selbständiges Verhalten zum Vergleich herangezogen werden muß. Deshalb ist auch in Fig. 3a, b, c das Verhalten eines Eisenoxyds und in Fig. 6g, h, i das Verhalten eines Chrom(III)-oxyds graphisch dargestellt. Von dem starken Anstieg, welche die Suszeptibilitäten des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zwischen  $t_1 = 500^\circ$  bis  $t_1 = 800^\circ$  zeigen, kann man annehmen, daß er durch Rekristallisationsvorgänge verursacht wurde (vgl. Abschnitt 5 C).

Bei dem System  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Fig. 4) treten kleine Veränderungen in der Suszeptibilität bereits unterhalb  $t_1 = 300^\circ$  ein und dauern in diesem Ausmaße bis  $t_1 = 900^\circ$  fort, wobei in diesem Intervall der Durchgang durch zwei Maxima (einem ganz niedrigen bei  $t_1 = 400^\circ$  und einem nur wenig höheren bei  $t_1 = 800^\circ$ , beide Male verbunden mit einer Änderung im Graugehalt der Farbe) und einem dazwischen liegenden Minimum beobachtet wurde. Bei der Frage nach deren Ursache wird man bei den niederen Temperaturen an Oberflächenvorgänge (etwa entsprechend den Perioden b und c), bei den höheren Temperaturen, namentlich dort, wo auch ein Zusammenbacken beobachtet wird, an teilweise Lösungen (etwa entsprechend d) denken. Da aber das  $\text{SiO}_2$  in dem betrachteten Temperaturintervall Modi-

fikationsänderungen erleiden kann, deren Auswirkung auf ein beigemengtes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  von HEDVALL<sup>1)</sup> eingehend studiert wurde, muß dieser Umstand berücksichtigt werden. Irgendeine durchgreifende Wandlung wurde selbst bei einem 12-stündigen Erhitzen auf 1000° nicht beobachtet. Dieses System vermag also sicher keine Perioden e) und f) zu durchschreiten<sup>2)</sup>.

Bei dem System  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (Fig. 5) setzen die ersten Veränderungen des Präparates etwas oberhalb  $t_1 = 300^\circ$  ein. Eine durchgreifende Änderung tritt bei  $t_1 = 800^\circ$  ein. Die Suszeptibilitäten steigen von da ab gegen höhere Werte an. Da selbst ein 24 stündiges Erhitzen bei 1300° zu keinem ferromagnetischen Körper führt, muß man annehmen, daß sich das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  schon bei tieferen Temperaturen chemisch vereinigt oder durch Eingehen in eine Lösung stabilisiert hat. In der älteren Literatur<sup>3)</sup> ist eine Verbindung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  beschrieben.

Bei dem System  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 4) zeigen die magnetischen Suszeptibilitäten bis  $t_1 = 400^\circ$  gar keine, von da bis  $t_1 = 850^\circ$  nur geringfügige Veränderungen. Etwa bei dieser Temperatur wird erstmalig ein Zusammenbacken beobachtet und damit gleichzeitig der Beginn eines starken Anstieges der Suszeptibilitäten. Den Literaturangaben entsprechend muß das Endziel dieses Systems eine teilweise Lösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sein<sup>4)</sup>; dies steht mit unserer Beobachtung im Einklang, derzufolge die höchst erhitzten Präparate aus einer weißen und einer gefärbten Phase bestanden.

Bei den Systemen  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Fig. 3), welches nach den Angaben der Literatur einer vollständigen gegenseitigen Löslichkeit zustrebt, ohne daß wir bei unseren Beobachtungen irgendeine größere Veränderung in den magnetischen Eigenschaften feststellen konnten, ferner  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (Fig. 5), bei welchem wir eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem System  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  beobachtet haben, ferner  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 6) und  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Fig. 6) begnügen wir uns einstweilen mit der Wiedergabe der Ergebnisse. Dort, wo die eine Komponente  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist, können die Resultate durch die Bildung geringer Mengen von Chromat beeinflußt sein.

<sup>1)</sup> J. A. HEDVALL u. P. SJÖMAN, Z. Elektrochem. **37** (1931), 130. Vgl. auch J. A. HEDVALL u. G. SCHILLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1934), 97.

<sup>2)</sup> Bezüglich des ternären Systems  $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  vgl. E. JENCKEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 377.

<sup>3)</sup> Vgl. GMELIN's Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Eisen (B), S. 1128.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu außer der Zusammenstellung im „GMELIN“ auch A. MITTASCH u. E. KEUNECKE, Z. Elektrochem. **38** (1932), 666.

**C. Zur Sorption des Wasserdampfes durch die Systeme  $MgO/Fe_2O_3$ ,  $BeO/Fe_2O_3$ ,  
 $ZnO/Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  und  $ZnO/Cr_2O_3$**

Bei allen diesen Systemen kommt die Bildung der „aktiven Zwischenformen“ durch eine stark gesteigerte Geschwindigkeit in der Sorption von Wasserdampf zum Ausdruck. Bei den gar nicht oder nur wenig vorerhitzten und ebenso bei den ganz hoch erhitzen Präparaten ist die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme erheblich geringer als bei den bei mittleren Temperaturen vorbehandelten Präparaten (Fig. 7a, 8a, 9a, 10a und 11a). Wie die Beobachtungen an dem System  $BeO/Fe_2O_3$  zeigen, lassen sich die analogen Aussagen auch für das Pseudogleichgewicht, dem die einzelnen Zustände bezüglich ihrer Wasseraufnahme zustreben, machen; das Pseudogleichgewicht der „aktiven Zwischenformen“ liegt bei einem viel höheren Wassergehalt des Präparates als bei dem bloßen bei Zimmertemperatur hergestellten Gemisch oder der fertigen Verbindung.

Die Geschwindigkeit, mit welcher der Wasserdampf sorbiert wird, zeigt während der Alterung dieser Systeme (vielleicht mit Ausnahme des Systems  $MgO/Fe_2O_3$ ) ein zweifaches Maximum. Die Lage dieser Maxima ist bei den einzelnen Systemen durch folgende Werte der Temperaturvorbehandlung ( $= t_1$ ) bezeichnet.

	Erstes Maximum	Zweites Maximum		Erstes Maximum	Zweites Maximum
$MgO/Fe_2O_3 \dots$	(400)	(600)	$Al_2O_3/Fe_2O_3 \dots$	300	650
$BeO/Fe_2O_3 \dots$	300	550	$ZnO/Cr_2O_3 \dots$	300	450
$ZnO/Fe_2O_3 \dots$	400	600			

Die Hygroskopizität zeigt demnach bei jedem dieser Systeme mit größter Deutlichkeit zuerst eine Aktivierung (Periode b), eine Desaktivierung (Periode c), hierauf eine neuere Aktivierung (Periode d) mit darauffolgender abermaliger Desaktivierung an. Man kann also auch hier die Aufeinanderfolge derjenigen Vorgänge, welche nur Oberflächenvorgänge betreffen (Periode b und c), und solcher, bei welchen die innere Diffusion beteiligt ist, unterscheiden. Ein solcher Ablauf erfolgt unabhängig von der Art des Reaktionszieles; die Systeme  $MgO/Fe_2O_3$ ,  $ZnO/Fe_2O_3$  und  $ZnO/Cr_2O_3$  streben stöchiometrisch-chemischen Vereinigungen, die beiden anderen hingegen festen Lösungen in größerem ( $Al_2O_3/Fe_2O_3$ ) oder geringerem ( $BeO/Fe_2O_3$ ) Ausmaße zu. Die zweite Desaktivierungsperiode (Periode e), welche wir bis jetzt ausschließlich auf die Bildung von kristallisierten Aggregaten der stöchiometrisch-chemischen Vereinigung zurückgeführt

haben, kann demnach auch in einer Rekristallisation der einzelnen Komponenten bestehen, wobei jede Komponente einen größeren oder geringeren oder auch ganz geringen Anteil der anderen Komponente als feste Lösung einschließt.

Die Spiegelung der jeweiligen aktiven Zustände in den Hygroskopizitätseigenschaften ist auch unabhängig davon, ob an dem System Komponenten beteiligt sind, welche durch Addition des Wasserdampfes Hydrate bilden (wie z. B. BeO), oder aber dies nicht tun (wie z. B. ZnO). Recht aufschlußreich könnte ein Vergleich der Präparate ein und desselben Systems in bezug auf die Kinetik der Wasseraufnahme (Fig. 8d und 11c) werden. Bei dem System BeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ähnlich auch bei ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen die wenig erhitzten Präparate eine Zunahme des Wassergehaltes, welcher sich mit der Zeit asymptotisch einem Grenzwert nähert. Bei den höher vorerhitzten Präparaten ist dies zunächst auch der Fall, dann aber steigert sich plötzlich die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme wieder nach Verlauf eines autokatalytischen Vorganges<sup>1)</sup>.

Bei dem System MgO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 7a; diese Versuche entsprechen keinem stöchiometrischen Mischungsverhältnis!) läßt der nach 27 Stunden aufgenommene Wassergehalt zwar auch zwei Maxima erkennen, im übrigen verschwimmen dieselben aber zu einem einzigen Maximum. Es sei daran erinnert, daß auch bei diesem System an den katalytischen Wirkungsgraden (im Gegensatz zu den meisten übrigen Systemen) nur ein einziges Maximum beobachtet wurde (Fig. 7b). Wird Magnesioxyd für sich (ohne irgendeinen Zusatz) den gleichen Temperaturvorbehandlungen, wie es bei den Gemischen der Fall war, unterworfen, so zeigt (in krassem Gegensatz zu den Gemischen) die Hygroskopizität mit steigender Temperaturvorbehandlung ein dauerndes Sinken. Auffallend ist hierbei der kurze, etwa zwischen  $t_1 = 500^\circ$  und  $600^\circ$  liegende, zu einem spitzen Maximum führende Anstieg. Er bedeutet eine vorübergehende Aktivierung, welche dieses Einkomponentensystem aus sich selbst heraus bewerkstellt. In einer späteren Veröffentlichung ordnen wir solche Erscheinungen an Einkomponentensystemen (vgl. auch Fig. 3a, vgl. ferner in der 91. Mitt.

<sup>1)</sup> Nach F. ISHIKAWA u. K. SANO, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **23** (1934), 129 (Chem. Zbl. **1934**, II, 1103) besteht die Sorption von Wasserdampf durch MgO in einem rasch verlaufenden Sorptionsvorgang, dem als langsamer verlaufende Reaktion der Übergang in die feste Hydratbindung folgt. (WEDEKIND'sches Prinzip der „Adsorption als Vorstufe der chemischen Bindung“.)

Fig. 3) unter das HEDVALL'sche Prinzip<sup>1)</sup> ein. Die Rekristallisationsvorgänge, welche in einem Übergang eines fehlerhaften in ein fehlerfreies Gitter bestehen, bedingen grundsätzlich eine ähnliche Umorientierung der Moleküle, wie dies bei Modifikationsumwandlungen der Fall ist; daher darf auch bei solchen Vorgängen eine Erhöhung der chemischen Reaktionsfähigkeit erwartet werden.

Bei dem System  $\text{BeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  sei darauf hingewiesen, daß auch die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber der  $\text{CO}_2$ -Bildung ein zweifaches Maximum zeigen, und daß diese Maxima den gleichen oder ungefähr den gleichen Präparaten zukommen, welche durch die Hygroskopizitätsmaxima gekennzeichnet sind. Am zuverlässigsten läßt sich jedoch diese Parallelität an unseren Versuchen an dem System  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  nachweisen; die Fig. 9a und 9b beziehen sich auf vergleichbare Präparatenreihen und hier liegen die Maxima bezüglich der katalytischen Wirksamkeit (sowohl gegenüber dem  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall als auch der  $\text{CO}_2$ -Bildung) und der Hygroskopizität bei genau den gleichen Präparaten. Daß die Sorption des Wasserdampfes von allen an der Oberfläche liegenden, dem Wasserdampf zugänglichen Molekülen ausgeübt wird, ist wohl nicht zu bezweifeln. Ob das gleiche auch für die katalytische Wirksamkeit zutrifft, ist unsicher. Dafür spricht die vollkommene Parallelität der Erscheinungen, dagegen der Anschauungskreis von H. S. TAYLOR, der nur einen (allenfalls immer konstanten) Bruchteil der Oberflächenmoleküle als Ursache der katalytischen Wirksamkeit zuläßt. Falls es möglich ist, durch geringfügige Zusätze die katalytische Wirksamkeit zu vergiften, ohne gleichzeitig die Hygroskopizität merklich herabzusetzen, wäre diese Frage im letzteren Sinne entschieden.

Unter der Fig. 11a, welche sich auf die Geschwindigkeiten der Wasseraufnahme bezieht, sind in der Fig. 11b die Sorptionsfähigkeiten eingezeichnet, wie sie bei dem System  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  von verschiedenen Autoren gegenüber verschiedenen Farbstoffen im gelösten Zustand beobachtet wurden. Wenn auch die Verschiedenheit der Präparatenreihen einen weitergehenden Vergleich nicht zuläßt, so ersieht man doch, daß die Sorptionsfähigkeit gegenüber Farbstoffen immer nur ein Maximum hat (die Hygroskopizität hingegen deren zwei aufweist) und daß — so verschieden auch bei den Farbstoffsorptionen die Maxima liegen mögen — sie alle darin übereinstimmen, daß sie bei einem höheren  $t_1$  liegen als das erste Maximum der Hygroskopizität

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. J. A. HEDVALL, Z. Elektrochem. 41 (1935), 445 und die dort zitierte Literatur.

und daß sie etwa in das Bereich des zweiten Maximums der Hygrokopizität fallen. Demnach würde die erste Aktivierung auf die Sorption aus flüssigen Medien nicht oder (vielleicht in anderen Fällen) nur schlecht ansprechen. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die erste Aktivierung (Periode b) nur eine Angelegenheit der Oberflächenmoleküle ist und daß solche molekulare Überzüge durch flüssige Medien (etwa durch Auflösung) leicht zerstört werden können.

Wir verdanken Herrn Prof. KALLAUNER (Brünn) den Hinweis, daß bei nicht abbindenden keramischen Stoffen die Hygrokopizität als symbat den plastischen Eigenschaften angenommen werden kann und daß daher Hygrokopizitätsmessungen eine bequeme Methode zur Bestimmung der Plastizität sind. Dieser Hinweis führte zu der Durchführung der vorliegenden Messungen über die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme. Wir sehen jetzt, daß solche Messungen auch eine recht bequeme Methode darstellen, um ein vollständiges Bild über die Veränderungen der Aktivitäten innerhalb eines Systems zu gewinnen.

#### **D. Die Temperatur des beginnenden Platzwechsels innerhalb des Kristallgitters und die Temperatur des beginnenden Platzwechsels in der Kristalloberfläche**

TAMMANN<sup>1)</sup> hat den Begriff der Temperatur des beginnenden Platzwechsels („innere Diffusion“) eingeführt, worunter diejenige Temperatur verstanden wird, bei welcher die Beweglichkeit der Gitterbestandteile so groß wird, daß sie in merklicher Anzahl ihre Plätze tauschen können. Eine Reaktion zwischen zwei festen Stoffen ist im allgemeinen erst dann mit nachweisbarer Geschwindigkeit möglich, wenn zumindest eine Komponente die Temperatur des beginnenden Platzwechsels erreicht oder nach oben hin überschritten hat. Zwischen der Schmelztemperatur eines Stoffes =  $T_F$  (alle diese Temperaturangaben in absoluter Zählung) und der Temperatur des beginnenden Platzwechsels desselben Stoffes =  $T_Z$  besteht innerhalb chemisch ähnlicher Stoffklassen in erster Näherung eine Proportionalität, so z. B. gilt für die Metalloxyde  $T_Z = 0,52 \cdot T_F$ .

Vergleichen wir nun die in der Oberfläche eines kristallisierten Stoffes liegenden Moleküle (Gitterbestandteile) mit den gleichen, aber im Innern liegenden Molekülen, so kann behauptet werden, daß die ersteren einen größeren Gehalt an Energie haben und somit schon

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. angew. Chemie **39** (1926), 869 (Zusammenfassung). G. TAMMANN u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 119; **149** (1925), 21; **176** (1928), 46; **185** (1930), 1; Z. Elektrochem. **29** (1923), 509; Nachr.-Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. **1924**, 159; **1927**, 394 u. a. O.

bei tieferen Temperaturen einen Platzwechsel ausführen können. Wir wollen in Analogie zu der Temperatur  $T_z$ , bei welcher der dreidimensionale Platzwechsel beginnt, als ein weiteres Kennzeichen eines festen Stoffes diejenige Temperatur angeben, bei welcher der Platzwechsel der Moleküle innerhalb der Oberfläche (also zweidimensional) beginnt. Wir bezeichnen diese Temperatur mit  $T_z'$ , es muß also gelten  $T_z' < T_z$ .

Zu einer groben Abschätzung des Wertes  $T_z'$  kann man auf folgendem Wege gelangen: Insoweit innerhalb einer Stoffklasse die Annahme ausreicht, daß die molaren Schmelzwärmen =  $Q_F$  der einzelnen Stoffe proportional ihrer Schmelztemperatur  $T_F$  sind, muß entsprechend den obigen Ausführungen auch gelten  $T_z = k \cdot Q_F$ . Der Betrag =  $Q'$ , um welchen 1 Mol Oberflächenmoleküle reicher an Energie ist als 1 Mol Innenmoleküle, ist gleich der Oberflächenspannung des festen Stoffes, wenn man diesen Wert nicht auf die Fläche von  $1 \text{ cm}^2$ , sondern auf diejenige Fläche, in welcher insgesamt 1 Mol des Stoffes in der Oberfläche liegt, bezieht. Unsere Kenntnisse über die Oberflächenspannung fester Stoffe sind noch recht gering, und ganz besonders gering bezüglich solcher Stoffe, welche sich während der Untersuchung nicht schmelzen lassen oder keinen meßbaren Dampfdruck besitzen<sup>1)</sup>, so wie dies bei den Metalloxyden der Fall ist. Immerhin kann man bei einer großenordnungsmäßigen Schätzung annehmen, daß  $Q'$  etwa den halben Wert von  $Q_F$  besitzt und daß demnach auch  $T_z'$  etwa bei  $\frac{1}{2} T_z$  zu erwarten ist.

Wir haben bei der Einteilung des Reaktionsverlaufes in verschiedene Abschnitte solche unterschieden, an denen nur die Oberflächenmoleküle beteiligt sind [Perioden b) und c)], und solche, die auch die Innenmoleküle in Mitleidenschaft ziehen [beginnend mit Periode d)]. In Analogie zu den bisherigen Erfahrungen in bezug auf die Reaktionen der gesamten Kristallgitter wird man auch für die Oberflächenvorgänge annehmen müssen, daß sie erst dann stattfinden können, wenn mindestens für eine Komponente der Wert  $T_z'$  erreicht oder nach oben zu überschritten ist. Bei den Systemen,

<sup>1)</sup> Nach solchen Methoden haben KÜSTER, TAMMANN, MEISSNER, SCHOTTKY, ferner P. KUBELKA u. R. PROKSCHA, Z. angew. Chemie 48 (1935), 314, Resultate erhalten. Um zu Vorstellungen über die Oberflächenspannung schwer schmelzbarer Oxyde zu gelangen, scheinen derzeit nur die Methoden von OBREIMOFF denkbar zu sein, welche die Oberflächenspannung aus der aufzuwendenden Spaltarbeit errechnen, allenfalls auch die gittertheoretischen Überlegungen von BORN u. STERN.

über welche in der vorliegenden Arbeit berichtet worden ist (vgl. hierzu auch die Tabelle 2 in der 91. Mitt., wo alle von uns bisher untersuchten Systeme berücksichtigt sind), setzt die Periode d) im Mittel bei etwa  $500^\circ\text{C}$  d. i.  $773^\circ\text{absol.}$  ein. Der halbe Wert hiervon ( $= 387\text{absol.}$  oder etwa  $115^\circ\text{C}$ ) entspricht etwa dem Temperaturgebiet, in welchem bereits die ersten Oberflächenvorgänge nachweisbar werden.

Aus unseren Versuchen geht ferner hervor, daß es zumindest nicht immer angängig ist, den Ort der katalytischen Wirksamkeit nur denjenigen Stellen zuzuschreiben, wo sich die beiden Komponenten primär berühren. Aus den meisten unserer Untersuchungen folgt vielmehr eindeutig, daß diese Art der Berührung für die katalytische Wirksamkeit recht belanglos ist und daß das (erste) Ansteigen der katalytischen Wirksamkeit (ebenso wie z. B. dasjenige der Hygrokopizität) durch die Zustände bewirkt wird, welche durch eine Wanderung der Oberflächenmoleküle herbeigeführt werden. Diese Wanderung wird nicht auf den Kristallen der gleichartigen Komponente, sondern auch auf der Oberfläche der anderen Komponente erfolgen, so daß diese Bewegung schließlich zu einer molekularen einseitigen oder gegenseitigen Umhüllung führt. Als Katalysatorträger wollen wir solche Komponenten bezeichnen, welche in dieser Weise eingehüllt werden, ohne dank ihrer geringeren Beweglichkeit (höherer Schmelzpunkt) auch umgekehrt die andere Komponente molekular zu umhüllen.

Wahrscheinlich wird man auch bei der Genesis dieser molekularen Umhüllungen eine Aufeinanderfolge verschiedener Vorgänge unterscheiden müssen, welche die Übergänge von der freien Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche der anderen Komponente bis zu einer ortsfest gebundenen und orientierten (wenig aktiven) Lage umfassen. Die Beobachtungen über unsere Perioden b) (Aktivierung) und c) (Desaktivierung) müssen solchen Vorgängen entsprechen. Auch in dieser Beziehung ist ein Vergleich der JANDER'schen Einteilung mit der unsrigen von Interesse.

**Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1935.

(vgl.  
isher  
) im  
rvon  
atur-  
ach.

dest

nur  
anten  
folgtsche  
der  
gro-  
eineiese  
om-  
nteren  
tor-  
eserkeit  
nteole-  
nge  
ch-  
bisge  
ng)ch  
ng

er

## Die Bildungs- und Lösungswärme von Kaliumdithionat

Von H. ZEUMER und W. A. ROTH

Zur Thermochemie der Thionate liegen einige Ansätze in den klassischen Arbeiten von BERTHELOT und THOMSEN vor, doch scheinen diese Zahlen nicht ganz sicher zu sein. Seitdem hat man unseres Wissens keine thermochemischen Messungen über Thionsäuren und ihre Salze angestellt. Auf Veranlassung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie in Dahlem bestimmten wir die Zersetzungswärme von Kaliumdithionat in Kaliumsulfat und Schwefeldioxyd und maßen ferner die Lösungswärme des Dithionates.

Die genannte Zersetzung geht bei etwa 300° genügend schnell vor sich. Da es wenig aussichtsreich schien, bei so hoher Temperatur zu kalorimetrieren, versuchten wir, in einem Wasserkalorimeter von Zimmertemperatur lokal die Zersetzungstemperatur herzustellen und die zersetzte Menge genau zu bestimmen. Dasselbe hatte schon J. THOMSEN gemacht<sup>1)</sup>. Er erhitzte das Salz mit einer Wasserstoffflamme, zog von der Wärmetönung die Verbrennungswärme des Wasserstoffes ab und fand die Zersetzungswärme Null. Das ist thermodynamisch höchst unwahrscheinlich. Dem modernen Thermochemiker steht in der elektrischen Beheizung ein bequemeres Mittel zur Verfügung, lokal hohe Temperaturen zu erzeugen, und die Messung der hineingeschickten Energie ist wahrscheinlich genauer als bei der Beheizung mit Wasserstoff.

Die verwendete Apparatur ähnelte der bei der Bestimmung der Bildungswärme des  $\text{Ag}_2\text{S}$  benutzten<sup>2)</sup>. Statt des glatten Reagenzrohres, das das Silber-Schwefelgemisch enthielt, hatte das Reaktionsgefäß etwa die Form einer Boxbeutelflasche. Die flache Kugel war mit Glasknöpfchen versehen, um den Heizdraht aus Konstantan aufzuwickeln; der Hals war ein langes Rohr, das in einen Schliff eingekittet war. Das Mantelgefäß wurde vor der Heizung evakuiert, nach Beendigung der Reaktion mit Wasserstoff gefüllt, um den

<sup>1)</sup> J. THOMSEN, Thermochem. Unters. 2, 159.

<sup>2)</sup> H. ZEUMER u. W. A. ROTH, Z. phys. Chem. (A) 173 (1935), 374.

Temperaturausgleich zu beschleunigen. Zum Schluß wurde der Wasserstoff wieder abgepumpt, um jede *p v*-Korrektur zu umgehen. Das entwickelte Schwefeldioxyd wurde durch eine lange, dünnwandige Glasspirale geleitet, die sich im Kalorimeterwasser befand, so daß das Glas mit Kalorimetertemperatur entwich. Mit dem umspülten Konstantandraht ließ sich die Temperatur nicht über 240° treiben, so daß die Zersetzung unvollständig war und das entwickelte Schwefeldioxyd bestimmt werden mußte (mit einer Jodlösung, durch die das Gas perlte; der Überschuß des Jods wurde mit Thiosulfat zurücktitriert, nachdem auch das Schwefeldioxyd aus dem Reaktionsgefäß und den Zuleitungen in die Jodlösung übergetrieben worden war).

Zu jedem Versuch wurden genau 2 m Konstantandraht neu aufgespult. Die hineingeschickte elektrische Energie wurde als Volt-Coulomb bestimmt, die Spannung mit einem genauen Kompen-sationsapparat, die Coulombs mit dem äußerst bequemen  $\text{AgBF}_4$ -Coulommeter von v. WARTENBERG und SCHÜTZA. Bei den Eichungen wurde ebenso gearbeitet wie bei den eigentlichen Versuchen, nur mit leerem Reaktionsgefäß. Daß die Methode genau ist, trotzdem die Isolation des Drahtes stark schmorte, zeigt die Tabelle 1, wo der Mittelwert der 4 Eichungen nur auf 1% unsicher ist.

Tabelle 1  
Eichungen

Zugeführte elektr. Energie, cal	NEWTON'sche Abk.- Konst. pro $1/2$ Min.	Temperaturerhöh. korrigiert in °	Wasserwert = cal/Grad
1432,7	0,00155	1,4270	1004,0
1350,6	0,00141	1,3425	1006,0
1433,1	0,00162	1,4315	1001,1
1407,7	0,00157	1,4030	1003,3

Mittel: **1003,6**  $\pm$  1,0

2 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$  + 0,4

Wasserwert für die Versuche: **1004,0**  $\pm$  1,0

Bei den Zersetzungsversuchen liegen die Verhältnisse besonders ungünstig. Die Energie, die notwendig ist, um die Zersetzungstemperatur zu erreichen, ist trotz des Evakuierens so groß, daß nur etwa 2% der gesamten Wärmefreisetzung auf die Zersetzung des Dithionates kommen. Aber die Zersetzungswärme ist nicht Null, wie THOMSEN angibt, sondern schwach negativ. Damit steht vollkommen in Einklang, daß der Zersetzungsdruk mit steigender Temperatur wächst  $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6] = [\text{K}_2\text{SO}_4] + (\text{SO}_2) = 5,0$  kcal (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Zersetzung von  $[K_2S_2O_6]$ 

NEWTON'sche Abk.-Konst. pro $\frac{1}{2}$ Min.	Temp.- Erhöhung korrig. in $^{\circ}$	Wasser- wert $\times \Delta t =$ cal	Zugeführte elektr. Energie cal	Cal für Zer- setzung	Entwick. Milli-Mole ( $SO_2$ )	keal/Mol $[K_2S_2O_6]$
0,00142	1,4335	1439,2	1460,6	- 21,4	4,42	- 4,84
0,00127	1,1190	1123,5	1158,1	- 34,6	6,94	- 4,99
0,00126	1,4180	1423,7	1455,6	- 31,9	6,05	- 5,27
Mittel: $-5,03 \pm 0,13$						keal/Mol

Die Bildungswärme von  $[K_2SO_4]$  haben wir nach den besten Literaturdaten zu  $+342,9$  kcal bei  $18-20^{\circ}$  neu berechnet, diejenige von  $(SO_2)$  ist  $+70,9_3$  kcal, also ist die Bildungswärme von festem  $K_2S_2O_6$  aus den Elementen bei  $20^{\circ} +418,9$  kcal. Da die Zersetzungswärme des Salzes von THOMSEN unrichtig bestimmt war, wurde zur Sicherheit die von ihm bestimmte Lösungswärme nachgeprüft (vgl. Tabelle 3). Bei  $N = 800$  erhielten wir mit elektrischer Überkompen-

Tabelle 3. Lösungswärme  $[K_2S_2O_6]$  in  $H_2O$  bei  $20^{\circ}$ 

## A. Eichungen

Zugeführte elektr. Energie, cal	NEWTON'sche Abk.- Konst. pro $\frac{1}{2}$ Min.	Temperaturerhöh. korrig. in $^{\circ}$	Wasserwert = cal/Grad
166,6	0,00570	0,7585	219,6
166,6	0,00522	0,7535	221,1
166,3	0,00560	0,7565	219,8
Mittel: $220,2 \pm 0,5$			

## B. Lösungswärme

Ver- suchs- Nr.	$N =$ Mole $H_2O$ pro Mol $K_2S_2O_6$	NEWTON'sche Abk.-Konst. pro $\frac{1}{2}$ Min.	Temperatur- erhöhung korrig. in $^{\circ}$	Wasserwert $\times \Delta t$ cal	Zugeführte elektrische Energie cal
1	400	- <sup>1)</sup>	+ 0,0160	+ 3,5	361,8
2	400	- <sup>1)</sup>	+ 0,0650	+ 14,3	371,6
3	800	- <sup>1)</sup>	+ 0,0330	+ 7,3	189,7
4	800	0,00662	- 0,8300	- 182,5	-
5	1600	0,00723	- 0,4140	- 91,2	-
6	1600	0,00680	- 0,4165	- 91,7	-

Versuchs-Nr.	Differenz = cal Lösungswärme	Milli-Mole $K_2S_2O_6$	Lösungswärme keal/Mol $K_2S_2O_6$
1	- 358,3	27,75	- 12,91
2	- 357,3	27,74	- 12,88
3	- 182,4	13,88	- 13,14
4	- 182,5	13,87	- 13,18
5	- 91,2	6,92	- 13,18
6	- 91,7	6,97	- 13,16

<sup>1)</sup> Bei so kleinen Temperaturänderungen unsicher!

sation eine Lösungswärme von — 13,14 kcal, beim direkten Lösen — 13,18 kcal. Die Werte sind innerhalb der Versuchsfehler identisch, während in anderen Fällen, vgl. die systematischen Untersuchungen von W. A. ROTH und C. EYMANN<sup>1)</sup>, die direkte Bestimmung einer negativen Wärmetönung in einem durch elektrische Beheizung ge eichten Kalorimeter unsichere Werte gab. Preßt man, wie wir es hier getan haben, durch den Raum zwischen Kalorimeter und Wasser mantel temperierte Luft, so ist der Fehler sehr klein. Wir haben daher die weiteren Lösungswärmen direkt bestimmt (vgl. Tabelle 3). Bei 20° ist die molare Lösungswärme von  $[K_2S_2O_6]$  in 400 Molen  $H_2O$  — 12,9<sub>0</sub> kcal, in 800  $H_2O$  — 13,1<sub>6</sub> kcal, in 1600  $H_2O$  — 13,1<sub>7</sub> kcal. THOMSEN fand bei etwa 18° in 500  $H_2O$  — 13,0<sub>1</sub> kcal. Bei den Lösungswärmen ist die Übereinstimmung mit THOMSEN also gut.

Weitere thermische Folgerungen aus unseren Messungen findet man bei P. GOLDFINGER und H. D. Graf von SCHWEINITZ<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> W. A. ROTH u. C. EYMANN, Z. phys. Chem. (A) **143** (1929), 321.

<sup>2)</sup> P. GOLDFINGER u. H. D. Graf von SCHWEINITZ, Z. phys. Chem. (B) **22** (1933), 252.

**Braunschweig, Technische Hochschule, den 21. August 1935.**

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1935.

## Die Bildungswärme des Zinksulfids

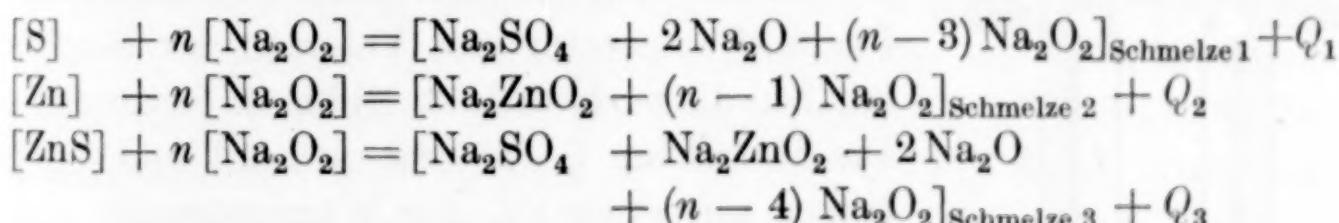
### Kritische Bemerkungen zu der Natriumsperoxydmethode von Mixter

Von H. ZEUMER und W. A. ROTH

Mit 2 Figuren im Text

Während bei  $[FeS]$  und  $[Ag_2S]$ , aber nur bei diesen beiden Sulfiden, die direkte Synthese im Kalorimeter gelang,  $[PbS]$  durch Fällung mit  $H_2S$ , aq kristallin erhalten werden kann<sup>1)</sup>, muß man bei  $[ZnS]$  nach der MIXTER'schen Natriumsperoxydmethode arbeiten, die zwar vieler Anwendungen fähig ist, aber ihre Tücken hat, die nicht immer genügend beachtet worden sind.

Sind die beiden Elemente  $A$  und  $B$  und ihre Verbindung  $AB$  durch  $[Na_2O_2]$  zu oxydieren, so ergibt sich die Bildungswärme als kleine Differenz der Oxydationswärmen von  $A + B$  und von  $AB$ . Hingegen ist es falsch, in drei Etappen zu arbeiten, d. h.  $A$  und  $B$  getrennt zu oxydieren, wie es mehrfach geschehen ist. Im Falle des Zinksulfides würden die drei Reaktionen sein:



Da die Reaktionsprodukte mit dem Überschuß an Superoxyd ein kompliziertes System darstellen, ist Schmelze 1 + Schmelze 2 nicht direkt mit Schmelze 3 zu vergleichen, man muß vielmehr so vorgehen, daß man einmal äquivalente Mengen  $[Zn] + [S]$  mit einer gewissen Menge  $[Na_2O_2]$  umsetzt, und dann die entsprechende Menge  $[ZnS]$  mit der gleichen Menge  $[Na_2O_2]$ . Hinzu kommt noch eine kleine Komplikation:  $[Zn]$  reagiert, wohl wegen seiner dünnen Oxydhaut, nur träge mit dem  $[Na_2O_2]$ , man muß etwas  $[S]$  als Initialzünder zusetzen, aber bei beiden Versuchen genau die gleiche Menge, um identische Schmelzen zu erhalten.

<sup>1)</sup> H. ZEUMER u. W. A. ROTH, Z. phys. Chem. A. 173 (1935), 365.

Da die Bildungswärme nur etwa 10% der Reaktionswärmen ausmacht, spielen die kleinen Unterschiede im Wärmeinhalt der Schmelzen, wenn man in drei, statt in zwei Etappen arbeitet, schon eine bedenkliche Rolle.

Wie sich das Gemisch von  $[Na_2O_2 + Na_2O + Na_2SO_4 + Na_2ZnO_2]$  beim Abkühlen verhält, scheint von der Reinheit des  $[Na_2O_2]$  ab-

zu hängen: bei MIXTER's Versuchen war in der Bombe zum Schlusse Sauerstoffüberdruck vorhanden (Zersetzung von  $[Na_2O_2]$ ), bei uns stets ein Unterdruck (Oxydation von  $[Na_2O]$ ); ebenso bei O. RUFF und P. GRIEGER<sup>1)</sup>, auf deren Arbeit wir noch zurückkommen. Die Reaktion ist nach DE FORCRAND und RENGADE mit + 190 kcal exotherm, ist also bei Zimmer-temperatur thermodynamisch wahrscheinlich; da  $[Na_2O]$  und  $[Na_2O_2]$  leichter und in reinem Zustande als früher zugänglich sind, müßte die Wärmetönung nachgeprüft werden! Für unsere Untersuchungen war es nicht erforderlich, da die Korrektur klein war.

Vor der Reaktion wurde die Bombe mit trockenem Sauerstoff von Atmosphärendruck gefüllt, nach der Umsetzung der Unterdruck an einem Quecksilbermanometer gemessen. Druck, Temperatur und Volumen der Bombe ergaben die verbrauchten Millimole Sauerstoff. Die Korrektur [— 380 cal pro Millimol ( $O_2$ )] betrug nur etwa 1% der Wärmetönung.

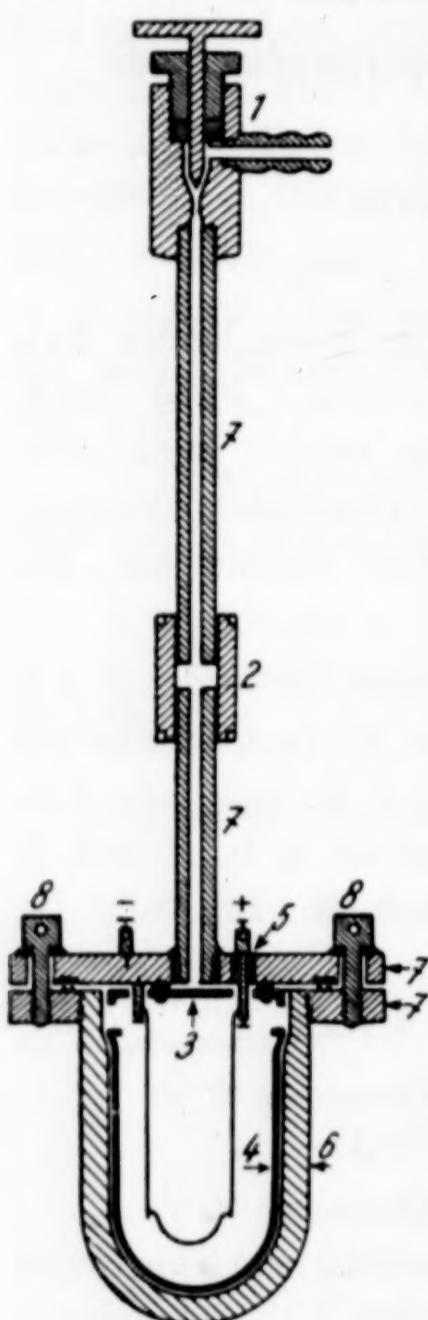
Unsere Apparatur ähnelte der von MIXTER<sup>2)</sup>, vgl. Fig. 1: Eine Mikrobombe aus 800er Silber ist in einen Messingring gefaßt, auf den mit Stahlschrauben ein Messingdeckel befestigt

Fig. 1. Mikrobombe nach MIXTER

wird, der Zündung und Zuleitungsrohr trägt. In der Bombe ruht ein innen vergoldeter Feinsilbertiegel, in dem die Reaktion vor sich geht; darüber befindet sich eine Feinsilberplatte, um das Messing vor Spritzern zu schützen. Das Messingrohr, das aus dem Kalorimeter herausragt und oben ein Kegelventil trägt, ist, um die Wärmeverluste durch Leitung zu verringern, durch ein Pertinaxrohr unterbrochen. Ge-

<sup>1)</sup> O. RUFF u. P. GRIEGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933), 195.

<sup>2)</sup> W. G. MIXTER, Am. Journ. Science 193 (1917), 27.



zündet wurde mit einem dünnen Platindraht, der an zwei dickeren Platinzuführungen befestigt war. Die Mikrobombe stand in einem HUGERSHOFF'schen Kalorimeter für eine gewöhnliche Makrobombe. Zur Bestimmung des Wasserwertes konnte eine kleine Heizmanschette über die Mikrobombe gezogen werden, deren Wasserwert (1,6 cal pro Grad) in Abzug gebracht wurde. Die elektrische Eichung geschah in der üblichen Weise aus Widerstand, EK nach der Compensationsmethode und Heizdauer mit einer öfters kontrollierten Stoppuhr. Der Wasserwert war  $3070 \pm 1,2$  cal pro Grad des BECKMANN-Thermometers, also genügend genau bekannt (vgl. Tabelle 1). Eine größere Unsicherheit bedingt die Bestimmung der umgesetzten Menge und die Korrektur für die an sich geringe Verunreinigung unserer Zinkblende.

Tabelle 1  
Eichungen

Nr.	Zugeführte elektr. Energie, cal	Temperaturerhöhung, korrig. in °	NEWTON'sche Abk.-Konst. pro $\frac{1}{2}$ Min.	Wasserwert in cal/Grad
1	4652,8	1,5145	0,00095	3072,2
2	4655,2	1,5160	0,00122	3070,7
3	4682,7	1,5275	0,00090	3065,6
4	4671,6	1,5210	0,00113	3071,4
5	4699,9	1,5305	0,00101	3070,0

Mittelwert:  $3070,0 \pm 1,2$

Zur Verwendung kam ein sehr reines Mineral, das uns Herr Prof. Dr. STOLLEY zur Verfügung stellte, wofür wir auch an dieser Stelle danken (regulär, nach der Röntgenanalyse,  $s_4^{23} = 4,088$ ; Zusammensetzung: 99,17% ZnS, 0,71% FeS, 0,12% SiO<sub>2</sub>). Das Zink und der Schwefel waren analytisch rein.

Die Korrektur für die beiden Verunreinigungen wurde in folgender Weise berechnet. Nach RUFF und GRIEGER (l. c.) werden bei der Oxydation von 1 Milliatom Silicium mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 259,4 cal entwickelt. Die Bildungswärme von SiO<sub>2</sub> beträgt 205,6 cal, also wird die Umsetzung von SiO<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 53,8 cal/Millimol, 0,895 cal/mg SiO<sub>2</sub> entwickeln. Diese Zahl ist nicht ganz sicher, da RUFF und GRIEGER etwas andere Mengen Oxydationsmittel verwendeten als wir, aber die Korrektur beträgt bei 0,12% SiO<sub>2</sub> nur 1,6—1,7 cal, bei einem Gesamtumsatz von 5500 cal. Es wurde angenommen, daß das SiO<sub>2</sub> sich vollständig mit dem Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umsetzt, daß der geringe Rückstand SiO<sub>2</sub>-frei war. MIXTER gibt an, daß bei der Oxydation von Fe mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 96 cal/Milliatom gefunden werden. Wir fanden (vgl. unten)

für ein Milliatom Schwefel 168,4 cal, MIXTER's Wert ist geringer. Zieht man von der Summe die Bildungswärme von  $\text{FeS}$ , + 22,8 cal, ab, so erhält man, allerdings mit etwas größerer Unsicherheit, pro Millimol  $\text{FeS}$  241,6, pro Milligramm  $\text{FeS}$  2,75 cal. Es wurde angenommen, daß der Rückstand die gleiche Zusammensetzung hatte wie die ursprüngliche Zinkblende. Alle Versuche wurden auf den Idealfall umgerechnet, daß zu dem in 1,5 g Zinkblende enthaltenden Schwefel noch 0,500 g Schwefel als Initialzünder zugesetzt wurde. 1,5 g unserer Zinkblende enthält 0,49395 g Schwefel, so daß, wenn 1,5 g  $\text{ZnS}$  umgesetzt werden, 0,99395 g Schwefel vorhanden sein sollen. Wurde eine etwas geringere Menge Zinkblende bei der Reaktion oxydiert, so wurden die Schwefelmengen entsprechend umgerechnet. War infolge des nicht ganz vollständigen Umsatzes der Zinkblende ein wenig Schwefel im Überschuß vorhanden, so wurde nach Tabelle 2 korrigiert. Diese Versuche ergeben, daß pro mg-Atom Schwefel 5,25 cal entwickelt werden. Diese Zahl hat keine allgemeine Bedeutung, da sie von dem Verhältnis  $\text{S} : \text{Na}_2\text{O}_2$  abhängt: MIXTER fand z. B. nur 119 cal.

Tabelle 2

Wärmetönung der Reaktion:  $[\text{S}] + 3[\text{Na}_2\text{O}_2] = [\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}]$ 

Angewandt: 1 g Schwefel, 12 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (theoretisch 5,14) in einem Fall (+) 0,5 g Schwefel, 6 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Für diesen Versuch: Wasserwert 3071,3 cal/g

## Wasserwertberechnung

Wasserwert bei Eichung . . . . .	3070,0
„ der Heizmanschette . . . . .	— 1,6
„ der leeren Bombe . . . . .	3068,4
„ des Silbertiegels . . . . .	+ 1,9
„ von 12 g $\text{Na}_2\text{O}_2$ . . . . .	+ 1,8
„ von 1 g Schwefel . . . . .	+ 0,2

Wasserwert für die Versuche (außer 3<sup>(+)</sup>): 3072,3

Vers.-Nr.	Einwaage S in g	NEWTON-sche Abk.-Konst. pro $\frac{1}{2}$ Min.	Temp.-Erhöh. cal korrig. in °	Σ cal	Korrekt. <sup>1)</sup> für $(\text{O}_2)$ Verbr.	cal für Schwefel	keal/g-Atom Schwefel
1	1,00040	0,00098	1,7465	5365,8	— 120,4	5245,4	168,2
2	0,99975	0,00096	1,7525	5384,2	— 121,0	5263,2	168,8
3 <sup>(+)</sup>	0,50220	0,00092	0,8895	2731,9	— 101,5	2630,4	168,0
4	1,00050	0,00084	1,7440	5358,1	— 121,4	5236,7	167,9
5	1,00545	0,00075	1,7595	5405,7	— 108,1	5297,6	169,0
Mittelwert: 168,4 $\pm$ 0,2							

<sup>1)</sup> Berechnet aus den Millimolen Sauerstoffverbrauch und  $[\text{Na}_2\text{O}] + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = [\text{Na}_2\text{O}_2] + 19,0_3$  cal.

In 1,5 g unserer Zinkblende ist 1,00485 g Metall enthalten, zu dem 0,99395 g Schwefel zugefügt werden mußten, auf 1 g reines Zink also 0,99095 g Schwefel. Bei den Versuchen mit Zn + S wurde für den zu wenig zugesetzten Schwefel ebenso korrigiert wie bei der Versuchsreihe mit ZnS. Die angewandte Menge  $\text{Na}_2\text{O}_2$  war stets 13,00 g, während theoretisch nur 8,0 g benötigt werden.

Die Umsatzquote wurde bei jedem Versuch nach dem Lösen der Schmelze bestimmt.

Die Zinkblende ist in Essigsäure unlöslich, also wurde bei den Versuchen mit ZnS die Schmelze in Essigsäure, bei stets saurer Reaktion der Lösung, gelöst und das nicht umgesetzte zurückgewogen, während bei den Versuchen mit Zn + S stets nur soviel Essigsäure zugegeben wurde, daß die Lösung genau neutral reagierte; daneben wurde stark gekühlt. Das nicht umgesetzte Zink wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen. Doch wurden der Sicherheit halber, da sich Zink sowohl in Essigsäure wie in Natronlauge löst, nur diejenigen Versuche berücksichtigt, bei denen der Umsatz fast vollständig war. Die Berechnung der Versuche mit ZnS und mit Zn + S geht aus Tabelle 3 und 4 hervor.

Tabelle 3  
Versuche mit ZnS

Wasserwert: 3072,6 cal/Grad. Temperaturerhöhung 1,79—1,81°

Vers. Nr.	Einwaage in g	Zurückgewog.		Umgesetztes Sulfid in g	~ g S	Theoretischer S-Zusatz in g
		Sulfid	in g			
1	1,52110	0,03195		1,48735	0,48980	0,49580
2	1,50405	0,00960		1,49265	0,49150	0,49750
3	1,51040	0,02910		1,47950	0,48720	0,49315

Vers. Nr.	Wirklicher S-Zusatz in g	Differenz in mg	Korrektur für S cal	Korr. für $\text{O}_2$ - Verbr. cal	Umgesetzt g ZnS <sub>rein</sub>
1	0,50085	+5,05	-26,5	-42,3	1,47680
2	0,50175	+4,25	-22,3	-49,5	1,48205
3	0,49975	+6,60	-34,7	-48,0	1,46900

Vers. Nr.	Umgesetzt		cal Korrektur für		$\Sigma$ cal = Wasser- wert $\times \Delta t$	cal für [ZnS]	kcal/Mol ZnS
	mg FeS	mg $\text{SiO}_2$	FeS	$\text{SiO}_2$			
1	10,55	1,80	-29,0	-1,6	5556,8	5457,4	360,1
2	10,60	1,80	-29,2	-1,6	5567,6	5465,0	359,3
3	10,50	1,80	-28,9	-1,6	5561,4	5448,2	361,4

Mittelwert: 360,3  $\pm$  0,6

Tabelle 4  
Versuche mit  $[Zn] + [S]$

Wasserwert: 3072,6 cal/Grad. Temperaturerhöhung: 2,02—2,03°

Versuch Nr.	Umgesetzt g Zn	Theoretischer S-Zusatz in g	Wirklicher S-Zusatz in g	Differenz in mg	Korrektur für S cal
1	1,01200 <sup>1)</sup>	1,00285	0,99290	— 9,95	+52,2
2	1,00770 <sup>2)</sup>	0,99860	0,99550	— 3,10	+16,3
3	1,01430 <sup>1)</sup>	1,00510	0,99470	— 10,40	+54,6
Versuch Nr.		$\Sigma$ cal = Wasser- wert $\times \Delta t$		Korrigiert	keal/g-Atome $[Zn] + [S]$
1	— 60,9	6237,4	6228,7	402,4	
2	— 62,1	6231,2	6185,4	401,3	
3	— 26,7	6205,1	6233,0	401,8	
Mittelwert: 401,8 $\pm$ 0,3					

Aus den Zahlen folgt für die Bildungswärme von  $[ZnS]_{\text{reg.}}$  aus  $[Zn] + [S]_{\text{rhomb.}}$  bei etwa 20°C  $(401,8 \pm 0,3) - (360,3 \pm 0,6) = + 41,5 \pm 0,9$  kcal. MIXTER erhielt, obwohl sein Vorgehen in drei Etappen nicht korrekt ist, fast den gleichen Wert: + 41,3 kcal, was aber wohl mehr auf Zufall beruht. Daß man durch Fällung von Sulfiden oft undefinierte Stoffe erhält, beweist die Diskrepanz der Befunde von BERTHELOT und THOMSEN (+ 43,0 und 39,6 kcal). Die Unsicherheit unseres Resultates von fast 3½% erscheint zunächst reichlich hoch, doch muß man bedenken, daß nur etwa 10% der Gesamtwärmetönung für die Bildungswärme in Betracht kommen und daß bei der Kompliziertheit der Reaktion der Einzelversuch um 2—3 Promille unsicher sein kann. Daß die im Prinzip einfache MIXTER'sche Methode des Ausbaues bedarf und nicht mit der letzten Präzision arbeitet, betonten auch O. RUFF und P. GRIEGER<sup>3)</sup>, die ersten, die nach langer Zeit die Methode wieder benutzten. Ihre Fehlergrenze ist bei drei Einzelversuchen für die Oxydation von ge-glühter Aktivkohle 1/3%, bei Si knapp 0,1%. Sie arbeiten übrigens ebenfalls wie MIXTER in drei statt in zwei Etappen.

Eine große Schwierigkeit der Methode ist die Materialfrage. Silber hält der Einwirkung der  $Na_2O-Na_2O_2$ -Schmelze nicht ganz stand, eine schwache galvanische Vergoldung des Tiegels half etwas, doch war auch da stets ein Angriff zu konstatieren. Vielleicht wäre

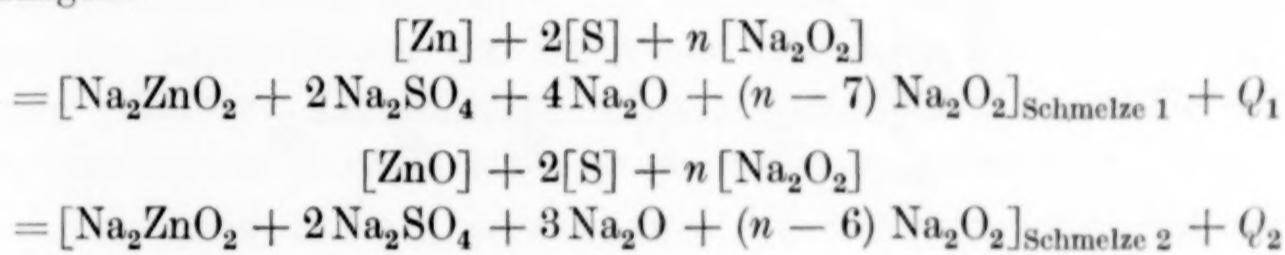
<sup>1)</sup> Umsatz vollständig.

<sup>2)</sup> 0,00110 g zurückgewogen.

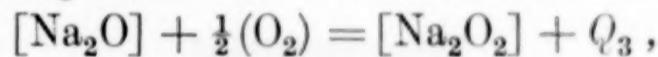
<sup>3)</sup> O. RUFF u. P. GRIEGER, I. c.

Tantal geeignet; auch „Ferrochrom“ soll gegen  $\text{Na}_2\text{O}_2$  beständig sein. Um möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen, was bei den Analysenschwierigkeiten erwünscht ist, muß man einen großen  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Überschuß anwenden, dadurch wird die Reaktion sehr heftig, und es tritt Verspritzen ein. Im Prinzip wäre die Methode geeignet, um die sonst kaum meßbaren Bildungswärmen von Siliciden, Phosphiden und dergleichen zu bestimmen, aber die Fehlerquellen wachsen um so stärker, je kleiner die Bildungswärme ist. So ist die Unsicherheit der nach der MIXTER'schen Methode bestimmten Bildungswärme von  $[\text{SiC}]$  in den Versuchen von RUFF und GRIEGER 8% (21,7 ± 2,1 kcal).

Nicht ohne weiteres anwendbar ist die Methode zur Bestimmung der Bildungswärme von Oxyden. Oxydiert man Zn mit S als Initialzünder im gleichen Verhältnis, wie in unseren Versuchen, und schmilzt ein zweites Mal  $\text{ZnO}$  mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  nieder, so sind die Gleichungen:



Rein rechnerisch fügt man als dritte Reaktion hinzu:



die aber nicht gleichzeitig mit der ersten im gleichen Gefäß vorgenommen wird. Man sieht, daß Schmelze 1 und Schmelze 2 nicht identisch sind, die Grundforderung der HESS'schen Regel, nämlich gleiche Endzustände, also nicht erfüllt ist. Die Wärmetönung der fehlenden Reaktion  $[\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{O} + (n-6)\text{Na}_2\text{O}_2] = [\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{Na}_2\text{O} + (n-7)\text{Na}_2\text{O}_2] + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$  ist nicht zu schätzen und nicht zu bestimmen, aber jedenfalls nicht gleich der Wärmetönung  $[\text{Na}_2\text{O}_2] = [\text{Na}_2\text{O}] + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$ . Wenn sie ihr gleich wäre, müßte man innerhalb der Versuchsfehler eine Gerade erhalten, wenn man mechanische Gemische von  $\text{Zn} + \text{ZnO}$ , reines Zn und reines  $\text{ZnO}$  mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und gleichen Mengen Schwefel umsetzt. Und das ist nicht der Fall, wie besondere Versuche mit reinem  $\text{ZnO}$ , Zinkstaub von bekanntem  $\text{ZnO}$ -Gehalt und einem Gemisch von Zinkstaub und  $\text{ZnO}$  ergaben, vgl. Fig. 2. Die Einzelheiten der Messungen (analog Tabellen 3 und 4) brauchen nicht wiedergegeben zu werden. Pro g-Atom Zn wurden laut Tabelle 4  $401,8 \pm 0,3$  kcal gefunden, für 1 Mol reines  $\text{ZnO}$   $334,0 \pm 0,3$  kcal. Die Differenz + 66,8 zu-

züglich der Reaktionswärme von  $[\text{Na}_2\text{O}] + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = [\text{Na}_2\text{O}_2]$  (19,0 kcal) ergibt die Bildungswärme von  $[\text{ZnO}]$  zu  $85,8 \pm 0,7$  kcal, und dieser Wert ist zu hoch! Denn die besten Literaturdaten führen zu 83,0 bis 83,5 kcal; + 83,2 kcal dürfte für hochgeglühtes  $\text{ZnO}$  der wahrscheinlichste Wert sein<sup>1)</sup>.

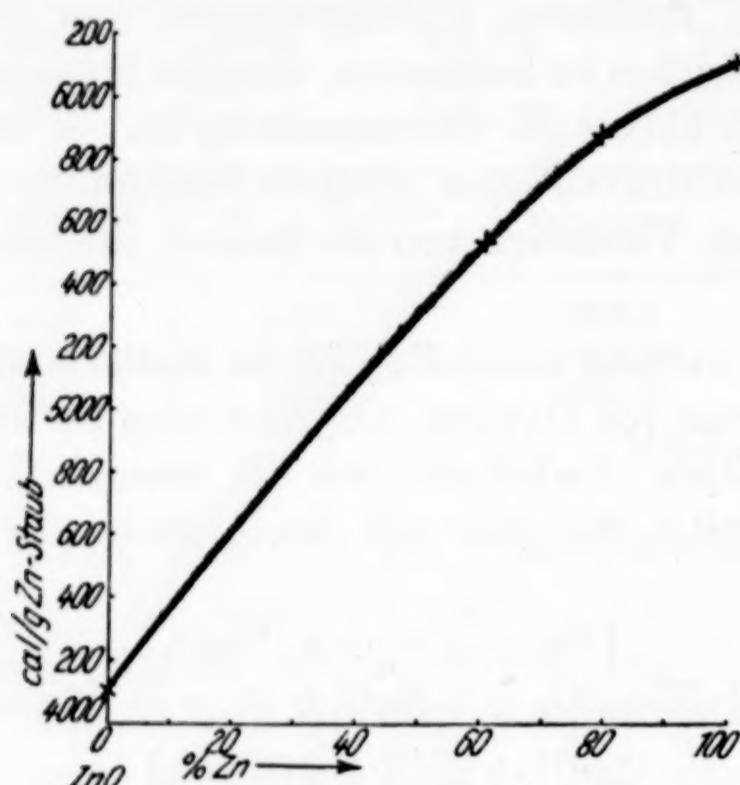


Fig. 2  
Umsetzungswärme von Zn-ZnO-Gemischen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$

### Zusammenfassung

Die MIXTER'sche Natriumperoxydmethode wird durchgearbeitet; es wird gezeigt, welche Fehlerquellen frühere Forscher vernachlässigt haben. Alle nach dieser Methode gefundenen Bildungswärmen von Oxyden sind unsicher, wie am Fall des Zinkoxydes experimentell gezeigt wird. — Die Bildungswärme von regulärer Zinkblende ( $d_{4}^{23} = 4,088$ ) wird zu  $+41,5 \pm 1,5$  kcal bestimmt.

<sup>1)</sup> Vgl. G. BECKER u. W. A. ROTH, Z. phys. Chem. (A) 167 (1933), 14.

**Braunschweig, Technische Hochschule, den 20. August 1935.**

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1935.

## Über die willkürlich herbeigeführte Kristallisation von Schmelzen

Von C. WEYGAND

Wie neuerdings von E. BIILMANN und A. KLIT<sup>1)</sup> sowie besonders von J. MEYER und W. PFAFF<sup>2)</sup> gefunden worden ist, kristallisieren die Schmelzen gewisser organischer Substanzen nicht mehr freiwillig, nachdem sie von den normalerweise vorhandenen Keimbildnern durch Zentrifugieren oder durch Filtration befreit worden sind.

Über die Natur dieser Keimbildner haben sich die genannten Autoren nicht näher geäußert. Im folgenden werden Beobachtungen über das Kristallisieren von Schmelzen mitgeteilt, die darüber Aussagen erlauben. Insbesondere geben die Methoden zur willkürlich herbeigeführten Kristallisation einige genauere Aufschlüsse.

Man kann bei der erzwungenen Kristallisation zunächst rein methodisch zwischen immateriellen und materiellen Beeinflussungen unterscheiden.

A. Immaterielle Beeinflussungen sind Temperatur und Druck. Die reinen Temperatureinflüsse sind allgemein bekannt und sollen hier nicht behandelt werden. Druckeinflüsse sind in zwei verschiedenen Richtungen vorhanden.

1. Reibender, kratzender Druck auf die (meist gläsernen) Gefäßwände als Mittel zur Einleitung der Kristallisation ist zwar eine triviale Maßnahme, doch scheint über das Wesen des Vorganges noch keine Klarheit zu herrschen. Am ehesten ist an die Schaffung frischer Oberflächen zu denken, die durch Absplittern von Glasfragmenten entstehen, da die Keimbildung bekanntlich auch sonst mit Vorliebe an Phasengrenzen einsetzt. Denkbar ist es auch, daß beim Kratzen überhaupt erst ein wirksamer Kontakt zwischen Schmelze und Unterlage entsteht.

<sup>1)</sup> E. BIILMANN u. A. KLIT, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-fys. Medd. XII (1932), 4.

<sup>2)</sup> J. MEYER u. W. PFAFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934), 257; 222 (1935), 382.

2. Reibungloser Druck auf eine zwischen Glasflächen als Film ausgebreitete Schmelze wirkt zwar nur in vereinzelten Fällen, dann aber mit vollkommener Sicherheit als Kristallisationsanreiz.

Bei bestimmten Substanzen wirken reibender und reibungloser Druck dem Anschein nach völlig verschieden. So erzeugt<sup>1)</sup> kratzende Reibung in der Schmelze des p'-Methylchalkons, nicht sehr leicht, aber eintretendenfalls mit fast absoluter Sicherheit die Modifikation VII vom Schmelzpunkt 45°. Reibungloser Druck auf den Flüssigkeitsfilm zwischen Objektträger und Deckglas dagegen ruft mit vollkommener Sicherheit die Modifikation IV vom Schmelzpunkt 54° hervor.

3. Ob die beim Schütteln, ganz allgemein bei der Erschütterung von unterkühlten isotropen Phasen oftmals einsetzende Kristallisation ebenfalls auf einen Druckeinfluß zurückgeht, soll nicht besprochen werden.

B. Materielle Beeinflussungen bestehen darin, daß feste Partikeln der verschiedensten Art mit der Schmelze in Kontakt gebracht werden. Sie sind teils unspezifischer, teils spezifischer Natur.

a) Unspezifische Kristallisationsanreger (K.A.) sind solche, deren Molekülbau mit der kristallisierenden Substanz in keiner ersichtlichen Beziehung steht, wie Glaspulver, Sand, Staub.

b) Die spezifischen K.A., deren Molekülbau mit dem der kristallisierenden Substanz in deutlicher Beziehung steht, können wiederum in verschiedene Klassen eingeteilt werden.

1. Arteigene Kristalle oder Kristallfragmente. Hierunter werden entweder kristalline Partikeln von struktur-chemisch einheitlichen Individuen bzw. von deren polymorphen Modifikationen, oder aber solche von desmotropen Formen verstanden, die in allelotropen, geschmolzenen Gemischen als Gleichgewichtskomponenten anzunehmen sind. Im Sonderfall können auch die desmotropen Formen noch polymorph sein<sup>2)</sup>.

2. Artfremde Kristalle oder Kristallfragmente von

α) Strukturverwandten; darunter sind Homologe einschließlich der Stammsubstanz, überhaupt Derivate zu verstehen.

β) Isomeren, und zwar Strukturisomeren wie Stereoisomeren (optische Antipoden, Racemformen, geometrische Isomere).

γ) Polymeren.

<sup>1)</sup> C. WEYGAND u. H. BAUMGÄRTEL, Lieb. Ann. 469 (1929), 255.

<sup>2)</sup> C. WEYGAND, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932), 414.

Die Wirkung von unspezifischen Kristallisationsanregern ist wenig untersucht. Möglicherweise unterscheidet sie sich grundsätzlich nicht von der unter A 1 aufgeführten Beeinflussung durch reibenden Druck. Dagegen liegen über die Wirkung spezifischer K.A. zahlreiche Beobachtungen vor.

Die Keimwirkung von arteigenen kristallinen Partikeln ist dadurch gekennzeichnet, daß sie — anscheinend — momentan einsetzt, sobald der wirksame Kontakt zwischen Schmelze und Impfpartikel hergestellt ist, und dadurch, daß intakte Einzelkristalle genau so wirken wie Kristallfragmente. Die Keimwirkung arteigener kristalliner Partikeln ist aber keineswegs eindeutig, sondern vielfach von der Temperatur abhängig.

Bestimmte polymorphe Formen erzeugen nämlich in der arteigenen Schmelze nur innerhalb gewisser Temperaturgebiete „sich selbst“, während sie bei anderen Temperaturen als K.A. für andere, sei es stabilere, sei es weniger stabile Modifikationen dienen.

So erzeugt ein Kristall der metastabilen *cis*-Zimtsäure vom Schmelzpunkt 42° bei Zimmertemperatur wieder die 42°-Säure, bei etwa 0° aber wirkt er als K.A. für die Bildung der noch weniger stabilen 32°-Säure<sup>1)</sup>. Umgekehrt erzeugt<sup>2)</sup> die *p*'-Methylchalkonform VI, 48°, bei Zimmertemperatur sich selbst, unterhalb von etwa 5° aber wirkt sie als K.A. zur Bildung der stabileren Modifikation III, 55°. Besonders ausgeprägt finden sich derartige sekundäre Temperaturinflüsse bei den Triglyceriden, hier sind sie sogar reversibel, d. h. mit steigender bzw. sinkender Temperatur wirken stabilere und metastabilere Formationen wechselseitig aufeinander als K.A. — Entsprechend der Umwandlungstemperatur bei enantiomorphen Phasen kann man in manchen Fällen mit ziemlicher Genauigkeit „Umschlagstemperaturen“ bzw. Umschlagsintervalle ermitteln<sup>3)</sup>.

Die spezifische Keimwirkung artfremder kristalliner Partikeln setzt im Unterschied zu der der arteigenen vielfach nicht momentan ein und es ist nicht immer gleichgültig, ob intakte Einzelkristalle oder Kristallfragmente zur Verwendung kommen. Ferner ist die Keimwirkung unter Umständen davon abhängig, ob die Impfpartikeln aus Schmelzen oder aus Lösungen erhalten worden waren, oft sogar davon, aus welchem Lösungsmittel umkristallisiert wurde und schließlich manchmal vom Alter. Daß bei der Keim-

<sup>1)</sup> C. WEYGAND u. H. BAUMGÄRTEL. Ber. 65 (1932), 693.

<sup>2)</sup> C. WEYGAND u. H. BAUMGÄRTEL, Lieb. Ann. 469 (1929), 239.

<sup>3)</sup> C. WEYGAND, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 307ff.

wirkung artfremder K. A. die gleichen Temperatureinflüsse zu beobachten sind, die oben bei den arteigenen besprochen wurden, ist nicht verwunderlich. In allen Fällen aber ist die Keimwirkung artfremder K. A. ebenso spezifisch, wie die der arteigenen, d. h. die artfremde Impfpartikel erzeugt unter reproduzierbaren Bedingungen stets die gleiche oder die gleichen Modifikationen. Treten beim Impfakt mehrere Modifikationen nebeneinander auf, so sind es stets solche, die auch spontan nebeneinander auftreten bzw. auseinander hervorgehen. Fast ausnahmslos ist die Keimwirkung wechselseitig, die erzeugte Modifikation ruft in der Schmelze der erzeugenden diejenige Modifikation hervor, aus der sie hervorgegangen ist. Die ganz vereinzelten Fälle, in denen diese Regel nicht zutrifft, sind besonders gelagert und sollen später für sich besprochen werden. Die Leichtigkeit, mit der eine artfremde Partikel die Kristallisation anregt, steht oft in erkennbarer Beziehung zur konstitutiven, vielleicht auch zur konfigurativen Verwandtschaft.

So erzeugt<sup>1)</sup> die stabile 59°-Form des Chalkons nur schwierig, wenn auch im eintretenden Falle völlig sicher die stabile Form des p'-Äthylchalkons vom Schmelzpunkt 63°, während die metastabile Form Modifikation VI, 48°, des p'-Methylchalkons momentan einwirkt.

Es ist daher oft bequemer, bei der Herstellung von metastabilen polymorphen Modifikationen Vermittler einzuschalten. Z. B. erzeugt zwar die stabile Form des p'-iso-Propylchalkons vom Schmelzpunkt 65° in der Schmelze des p'-n-Butylchalkons die instabile Modifikation vom Schmelzpunkt 28°, aber die Impfung ist launisch. Dagegen erhält man mit stabilem iso-Propylchalkon momentan aus der p'-iso-Butylchalkonschmelze eine metastabile Modifikation vom Schmelzpunkt 69°, die zwar sehr kurzlebig ist, aber ihrerseits in der p'-n-Butylchalkonschmelze die gewünschte 28°-Form leichter hervorruft als das stabile und daher als Ausgangsmaterial jederzeit verfügbare p'-iso-Propylchalkon.

Die kristallisationsanregende Wirkung von Strukturisomeren aufeinander unterscheidet sich im übrigen in keiner Weise von der der Strukturverwandten.

Auffallend ist es, daß artfremde Partikeln sich manchmal zunächst in der geprüften Schmelze partiell auflösen, ehe sie die Impfwirkung entfalten. Ebenso läßt sich die Kristallisationsanregung oft durch Zerbrechen der Impfpartikeln in der Schmelze selbst be-

<sup>1)</sup> C. WEYGAND u. P. MENSDORF, Ber. 68 (1935), 354.

schleunigen, wobei natürlich Verwechslungen mit dem kratzenden Druck ausgeschlossen werden müssen. In anderen Fällen wirken erst aus einem Schmelzgemisch auskristallisierende Partikeln impfend auf die Restschmelze; praktisch genügt es oft, die Impfstelle nach partieller Auflösung des Impfmaterials abzukühlen. Diese Hilfsmaßnahmen dienen aber lediglich zur Abkürzung der Verweilzeit der Impfpartikeln in der geprüften Schmelze, erlaubt es deren Unterkühlungsfähigkeit, so treten die gleichen Modifikationen nach Stunden, ja nach Tagen schließlich auch ohne sie auf.

Dagegen sind die Unterschiede in der Wirkung von Impfkristallen verschiedener Vorgeschichte anscheinend nicht gradueller, sondern wesentlicher Natur. So konnte die sehr selten spontan auftretende metastabile *p*'-Methylchalkonform V, 46°, willkürlich nur mit längere Zeit gelagertem, nicht aber mit frisch umkristallisiertem oder frisch erstarrtem *o*'-Nitrochalkon<sup>1)</sup> erzeugt werden. Neuerdings erwies sich auch das inzwischen viele Monate unkontrolliert gebliebene *o*'-Nitrochalkonpräparat als wirkungslos. Früher war zum Umkristallisieren Alkohol verwendet worden, aus rein chemischen Gründen wurde nunmehr Benzol genommen, mit dem Erfolg, daß das anfallende Materiel ohne Lagerung und mit viel größerer Bereitwilligkeit als K.A. für die gewünschte *p*'-Methylchalkonform wirkte. Vom *o*'-Nitrochalkon konnten polymorphe Formen bisher nicht nachgewiesen werden, es kann vielleicht auf Grund der obigen Umstände als „kryptopolymorph“ bezeichnet werden. Bekanntlich scheiden sich in zahlreichen Fällen aus verschiedenen Lösungsmitteln der gleichen Substanz ganz verschiedene polymorphe Formen ab, unter Umständen auch solche, die in der Schmelze nicht zu wachsen vermögen, wie die aus Methanol erhältliche 99°-Form des *p*-Methylchalkons<sup>2)</sup>.

Besondere Umstände herrschen bei der Keimwirkung von optischen Antipoden aufeinander. In diesem Falle hat man sich der Impfwirkung von Fremdpartikeln rein empirisch am frühesten bedient, teils mit, teils ohne Erfolg. Untersuchungen über die polymorphen Formen der Weinsäuredimethylester zeigen den Grund dafür: von den drei polymorphen Modifikationen des d-Esters wirken nur die beiden metastabilen kristallisationsanregend auf die l-Esterschmelze, während die stabile sich ihr gegenüber völlig indifferent verhält<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> C. WEYGAND u. F. SCHÄCHER, Ber. 68 (1935), 233.

<sup>2)</sup> C. WEYGAND, Ber. 60 (1927), 2431.

<sup>3)</sup> C. WEYGAND, A. WEISSBERGER u. H. BAUMGÄRTEL, Ber. 65 (1932), 696.

Auch *cis-trans*-Isomere wirken aufeinander als K.A. So erzeugt die gewöhnliche *trans*-Zimtsäure in der *cis*-Zimtsäureschmelze glatt und ohne jede Nachhilfe die Modifikation vom Schmelzpunkt 42° und bei kunstgerechtem Verfahren niemals eine andere, entgegen den Angaben von A. W. K. DE JONG<sup>1)</sup>, der die einschlägigen Versuche von C. WEYGAND und H. BAUMGÄRTEL<sup>2)</sup> nicht hat reproduzieren können.

Im Hinblick auf die Untersuchungen von J. MEYER und W. PFAFF (l. c.) von besonderer Bedeutung ist die schon vor längerer Zeit beiläufig mitgeteilte Feststellung, daß auch Polymere auf die Schmelze von Monomeren als spezifische Kristallisationsanreger wirken können.

Es fällt bei Polymorphieuntersuchungen bestimmter Substanzen auf, daß die Licht- und Wärmepolymerisationsfähigkeit verschiedener Modifikationen im festen Zustand in den weitesten Grenzen verschieden ist<sup>3)</sup>. Bei dem am gründlichsten untersuchten *p'*-Methylchalkon sind die besonders leicht polymerisierbaren Formen III, 55°, und VII, 45°, auch diejenigen, welche bei tiefer Temperatur am leichtesten und mit der höchsten Keimzahl spontan in der Schmelze erscheinen. Die Polymerisation der Form III, 55°, im Sonnenlicht liefert in guter Ausbeute das von H. STOBBE und K. BREMER<sup>4)</sup> beschriebene Dimere D vom Schmelzpunkt 243°. Dieses Dimere D aber erzeugt in der *p'*-Methylchalkonschmelze mit volliger Sicherheit diejenige Modifikation, aus der es sich am glattesten bildet, *p'*-Methylchalkon III, 55°. Die Vorliebe, mit der die frische Schmelze des *p'*-Methylchalkons zahlreiche Keime dieser Modifikation bildet, beruht offensichtlich auf der Anwesenheit von durch die üblichen Reinigungsmethoden nicht entfernbar Spuren dieses Dimeren. Auch für die bei tieferer Temperatur einsetzende Keimbildung nach der Form VII, 45°, deren Keimzahl bei frischen Schmelzen kaum geringer ist, ließ sich im gleichfalls von STOBBE und BREMER be-

<sup>1)</sup> A. W. K. DE JONG, Rec. trav. chim. **51** (1932), 698. Die dort zu findenden persönlichen Angriffe von Herrn DE JONG gegen die „Leipziger Laboratorien“ zu diskutieren erscheint fruchtlos, nachdem Herr DE JONG in einer darüber stattgefundenen Korrespondenz auf seiner abweichenden Ansicht besteht. Inzwischen haben, was bei dieser Gelegenheit bemerkt werden mag, sich auch E. BIILMANN und A. KLIT, l. c., S. 50, mit zum Teil derselben Begründung wie WEYGAND und BAUMGÄRTEL gegen die theoretischen Schlüsse von DE JONG ausgesprochen.

<sup>2)</sup> C. WEYGAND u. H. BAUMGÄRTEL, Ber. **65** (1932), 693.

<sup>3)</sup> C. WEYGAND u. H. BAUMGÄRTEL, Lieb. Ann. **469** (1929), 231ff.

<sup>4)</sup> H. STOBBE u. K. BREMER, Journ. prakt. Chem. **123** (1929), 1.

schriebenen Dimeren A, Schmelzpunkt 114°, ein spezifischer K.A. auffinden. Bei der thermischen Alterung von Schmelzen müssen diese Polymeren entweder dissoziiert oder auch isomerisiert werden. Bemerkenswert ist es jedenfalls, daß die beiden isomeren Dimeren A und D in der Schmelze des Monomeren eindeutig verschiedene polymorphe Modifikationen hervorrufen. Interessanterweise gelang es nicht, durch Hochvakuumsublimation von p'-Methylchalkonpräparaten zu K.A.-freiem Material zu kommen.

So erklärt sich die bei den Chalkonen und bei den cis-Zimtsäuren häufig auftretende und früher falsch gedeutete Erscheinung, daß mit sorgfältig hergestellten Proben der metastabilen Modifikationen bereitete Lösungen oder Schmelzen mit Vorliebe die Ausgangsformen wieder hergeben, offensichtlich deshalb, weil inzwischen entstandene Spuren von Polymeren die Rolle von spezifischen K.A. spielen. Wie weit diese Auffassung sich verallgemeinern läßt, bleibt noch zu untersuchen. Ähnliche Fälle sind nicht nur in der Chalkonreihe ziemlich häufig; das beste Mittel z. B., um die 58°-cis-Zimtsäure jederzeit erzeugen zu können, besteht darin, ein Deckglaspräparat dieser Modifikation kurz zu belichten und dann im Dunkeln aufzubewahren. Auch wenn, was übrigens selten eintritt, inzwischen nachträglich die Umwandlung zur stabilen Form vor sich gegangen sein sollte, liefert die vorsichtig aufgeschmolzene Probe fast ausnahmslos Keime der 58°-Form.

Die am leichtesten polymerisierbaren Modifikationen sind indessen keineswegs immer auch die am leichtesten erscheinenden. p'-iso-Propylchalkon konnte jahrelang nur in einer, auch heute noch stabilen, Form vom Schmelzpunkt 65° erhalten werden. Erst nachdem das p'-tertiär-Amylchalkon dargestellt war, wurde mit diesem, das bisher nur eine Form zeigt, eine metastabile p'-tertiär-Butylchalkonmodifikation (Schmelzpunkt 62°) gewonnen, die nunmehr in der p'-iso-Propylchakkonschmelze eine neue Form vom Schmelzpunkt 18° hervorrief. Diese ist unbeständig und liefert beim Lagern eine dritte vom Schmelzpunkt 45° (nicht die stabile!). Da der Weg zu dieser 45°-Modifikation immerhin umständlich und wegen der äußerst geringen Kristallisationsgeschwindigkeiten zeitraubend ist, wurde eine größere Menge an der Sonne belichtet und aus dem schmierigen Reaktionsprodukt ein dimeres p'-iso-Propylchalkon isoliert, das wunschgemäß in der Schmelze des Monomeren die Ursprungsmodifikation vom Schmelzpunkt 45° erzeugt, obwohl die Schmelze bei Hunderten von Einzelbeobachtungen niemals einen einzigen Keim dieser Form gezeigt hatte.

Die mitgeteilten Beobachtungen stehen in vollkommenem Einklang mit den Ergebnissen von J. MEYER und W. PFAFF (l. c.), denen entgangen war, daß C. WEYGAND schon 1929 ganz entsprechende, begründete Ansichten über die Keimbildung in Schmelzen polymorpher Substanzen und über den Wert bzw. den Unwert solcher Erscheinungen als Kriterien für Polymorphie oder Isomerie geäußert hatte<sup>1)</sup>. Sie gelten aber vorläufig nur für diejenigen organischen Stoffe, deren Schmelzen keine ausgesprochene Kristallisationsbereitschaft haben, d. h. sich merklich und für geraume Zeit unterkühlen lassen, wenn spezifische K.A. fehlen, denn an anderen können entsprechende Untersuchungen nicht angestellt werden. Da sich unter den Stoffen mit leicht unterkühlbaren Schmelzen erfahrungsgemäß die zur Ausbildung von polymorphen Formen am meisten neigenden finden, erhebt sich die Frage, ob zwischen der mangelnden Kristallisationsbereitschaft und der Vielgestaltigkeit im kristallisierten Zustand ein innerer Zusammenhang besteht, oder ob die Vielgestaltigkeit als ganz allgemeine Eigenschaft allen Kohlenstoffverbindungen potentiell eignet. Als potentielle Modifikationen wären danach solche zu bezeichnen, die unter geeigneten Bedingungen realisiert werden könnten, vor allem dadurch, daß im zugänglichen Unterkühlungsgebiet wirksame K.A. aufgefunden werden.

Mit der Methode der planmäßig herbeigeführten, erzwungenen Kristallisation lassen sich jedenfalls ständig neue Modifikationen hervorrufen, wofür oben am p'-iso-Propylchalkon ein Beispiel angeführt wurde. Vom p'-Äthylchalkon war bis vor kurzem nur eine stabile Form (Schmelzpunkt 63°) und eine metastabile (Schmelzpunkt 47°) bekannt, und keines der zahlreichen im Laufe der Jahre geprüften Chalkonderivate, die sämtlich noch die Äthylenlücke enthielten, erzeugte eine andere. Erst das bei der katalytischen Reduktion des p'-Äthylchalkons entstehende, noch unbekannte p'-Äthyl-dihydrochalkon,  $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , rief in der Äthylchalkonschmelze eine dritte, neue, noch weniger stabile Modifikation vom Schmelzpunkt 40° hervor.

<sup>1)</sup> C. WEYGAND u. H. BAUMGÄRTEL, Lieb. Ann. **469** (1929), 231ff.; ferner C. WEYGAND, Lieb. Ann. **472** (1929), 172.

**Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1935.

## Über die Quecksilbersulfite des Ammoniums Potentiometrische Untersuchungen

Von G. SPACU und C. DRĂGULESCU

PÉAN DE SAINT-GILLES erwähnt<sup>1)</sup>,  $\text{HgSO}_3$  erhalten zu haben durch Behandlung von Mercurioxyd mit einer verdünnten Alkalisulfatlösung. Ferner teilt er mit, daß das  $\text{HgSO}_3$  nicht im reinen Zustande erhalten wird, und daß es eine merkliche Unbeständigkeit aufweist. DIVERS und SHIMIDZU<sup>2)</sup> bezweifeln, daß das von PÉAN DE SAINT-GILLES hergestellte Präparat eine einheitliche Verbindung ist und halten das  $\text{HgSO}_3$  nicht für existenzfähig.

Was die Ammonium-Doppelsulfite anbetrifft, so findet man in der Literatur die drei folgenden Verbindungen erwähnt, die sich von dem hypothetischen  $\text{HgSO}_3$  ableiten lassen:

- a)  $3\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$ ,
- b)  $\text{HgSO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ ,
- c)  $\text{HgSO}_3 \cdot \text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$  oder  $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2](\text{NH}_4)_2$ .

PÉAN DE SAINT-GILLES<sup>3)</sup> fügte zu einer kalten Lösung von  $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$  eine in der Wärme gesättigte Lösung von  $\text{HgCl}_2$  und erhielt auf diese Weise ein aus glänzenden Blättchen bestehendes Konglomerat, dem er die Formel  $3\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$  erteilte.

Indem das  $\text{HgO}$  in konzentrierter Ammoniumsulfatlösung gelöst wird, erhielten HIRZEL<sup>4)</sup> und später BARTH<sup>5)</sup> die Verbindung  $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2](\text{NH}_4)_2$ . Diese besteht aus glänzenden Blättchen, die an der Luft und im Lichte, nach den genannten Autoren, sich leicht zersetzen, unter Ausscheidung von  $\text{Hg}$ , Bildung von  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  und Entwicklung von  $\text{SO}_2$ . Die Lösung dieses Salzes soll auch nicht beständiger sein, da sie sich schon in der Kälte, mit der Zeit, in derselben Weise zersetzt.

<sup>1)</sup> PÉAN DE SAINT-GILLES, Ann. chim. phys. [3] **36**, 80; J. B. 1852, 415.

<sup>2)</sup> E. DIVERS u. T. SHIMIDZU, Journ. chem. Soc. **49** (1886), 567.

<sup>3)</sup> PÉAN DE SAINT-GILLES, Ann. chim. phys. [3] **36**, 95; J. B. 1852, 418.

<sup>4)</sup> H. HIRZEL, Z. Pharm. **1850**, 6, 17; J. B. 1850, 333.

<sup>5)</sup> K. BARTH, Z. phys. Chem. **9** (1892), 193.

Die Mischung der in der Wärme gesättigten Lösungen von  $\text{HgCl}_2$  und  $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2](\text{NH}_4)_2$  scheidet<sup>1)</sup> beim Erkalten neben wenig  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  auch die Doppelverbindung  $\text{HgSO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  aus, welche auch eine ausgesprochene Labilität besitzt.

Die Art und Weise, in welcher die obigen Verbindungen erhalten wurden, berechtigten uns zu der Frage, ob diese Verbindungen wirklich einheitliche chemische Individuen vorstellen und ob nicht vielleicht aus den Komponenten kristallinische Mischungen entstanden sind.

Die potentiometrische Methode, die schon von einem von uns<sup>2)</sup> mit Erfolg bei den Kupfer- und den Silberthiosulfaten angewandt wurde, löst dieses neue Problem in befriedigender Weise und gibt uns richtigere Aufklärungen über die in Wirklichkeit existierenden Verbindungen.

Um also festzustellen, welche von den drei oben erwähnten doppelten Quecksilbersulfiten eigentliche chemische Individuen sind, sind wir bei unseren potentiometrischen Untersuchungen von 0,1 m- und 0,2 m- $\text{HgCl}_2$ -Lösungen ausgegangen. Diese wurden unter fortwährendem starken Umrühren mit  $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$ -Lösungen titriert, die unter Methangas aufbewahrt waren, um ihre Oxydation zu vermeiden. Das Methan wurde einer Bombe entnommen und zuerst durch eine alkalische Pyrogallollösung geleitet. Als Indikatorelektrode diente ein mit Quecksilber elektrolytisch überzogener Platindraht, und als Vergleichselektrode die Kalomelelektrode. Das Titrationsverfahren war das klassische und die experimentelle Versuchsanordnung die von der Physik.-technischen Reichsanstalt<sup>3)</sup> angegebene.

Während der Titrationen der  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen, durch welche Methangas geleitet wurde, stellten sich die Potentiale der verschiedenen Titrationsstufen verhältnismäßig leicht ein, so daß ihre Endwerte von den betreffenden Anfangswerten nur wenig verschieden waren, selbstverständlich mit Ausnahme der Gebiete der Inflexionspunkte.

#### **$\text{HgCl}_2$ 0,1 m und $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 m**

Die in dieser Konzentration ausgeführten Titrationen sind durch einen einzigen Potentialsprung gekennzeichnet, welcher ohne gleichzeitige Ausscheidung einer festen Phase stattfindet. Dieser Sprung entspricht genau der Verbindung  $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2](\text{NH}_4)_2$ . Das Herab-

<sup>1)</sup> K. BARTH, Z. phys. Chem. 9 (1892), 205.

<sup>2)</sup> G. SPACU u. J. G. MURGUDESCU, Bul. Soc. St. Cluj V, 1, 61—107; 254—272; 344—370; Z. anorg.-u. allg. Chem. 199, 3, 273; 207, 2, 150; 208, 2, 157.

<sup>3)</sup> Z. Instrumentenkunde 19 (1899), 249; Elektrotechn. Ztschr. 20 (1899), 643.

setzen der Temperatur auf 0° verändert die Titrationen nicht wesentlich.

Tabelle 1

10 cm<sup>3</sup> HgCl<sub>2</sub> 0,1 m titriert mit SO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0,1 m. T = 0°

V cm <sup>3</sup> SO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	E <sub>Endwert</sub>	$\frac{dE}{dV}$	V cm <sup>3</sup> SO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	E <sub>Endwert</sub>	$\frac{dE}{dV}$
0	+ 220 MV		0	+ 217	
2	127		2	129	
4	110		4	116	
6	102,3		6	108	
8	96,0		8	101	
10	92,4		10	96	
11	89,4		11	92,4	
12	86,2		12	86,0	
12,5	84,0		12,5	85,2	
13,0	82,0		13,0	82,6	
13,5	80,2		13,5	80,0	
14,0	77,4		14,0	78,0	
16,0	74,6		16,0	73,6	
18,0	71,8		18,0	70,2	
20,0	69,0		20,0	67,6	
22,0	65,8		22,0	64,2	
24,0	54,4		24,0	52,0	
24,5	51,8	> 11,6	24,5	48,8	
25,0	46,0	> 58,2 M	25,0	46,2	> 5,2
25,5	+ 16,9	> 40,2	25,5	+ 13,2	> 66,0 M
26,0	- 3,2	> 33,0	26,0	- 7,8	> 42,0
26,5	- 19,7		26,5	- 23,6	> 31,6

Sprung bei 25,4 cm<sup>3</sup>. Ber. für [Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 25,12 cm<sup>3</sup>.

Wie aus den hier ausgeführten Titrationen zu ersehen ist, veranlaßt Alkohol die Ausscheidung der komplexen Verbindungen aus der Lösung nicht, vergrößert aber die Werte der betreffenden Maxima. Die Versuche, die bis zu dem Verhältnis 1 Vol HgCl<sub>2</sub> : 4 Vol Alkohol ausgeführt wurden, haben zu demselben negativen Ergebnis geführt. Bei allen diesen Titrationen bleibt der Potentialsprung an derselben Stelle, was ein sicheres Zeichen dafür ist, daß er die Bildung einer bestimmten Verbindung angibt.

Tabelle 2

	Titrierlösung	V cm <sup>3</sup> SO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	E	Sprung	
				bei	ber. für [Hg(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
21,5°	4 cm <sup>3</sup> HgCl <sub>2</sub> 0,1 m + 4 cm <sup>3</sup> Alkohol	7,5	- 39,3	7,54	7,49
		7,6	- 54,0		
21,5°	idem	7,5	- 35,8	7,56	7,49
		7,6	- 51,0		
21,0°	3,5 cm <sup>3</sup> HgCl <sub>2</sub> 0,1 m + 7 cm <sup>3</sup> Alkohol	7,8	- 45,6	7,9	7,72
		8,0	- 67,8		
21,0°	idem	7,8	- 43,6	7,92	7,72
		8,0	- 67,8		

Da die Potentiale sich leicht einstellen, dauern die eigentlichen Titrationen nur eine gute Stunde, so daß damit die Möglichkeit für die Ausarbeitung einer bequemen Methode der potentiometrischen Titration der Sulfite gegeben ist. Diese Methode haben wir in einer früheren Arbeit bereits verwirklicht und auch veröffentlicht<sup>1)</sup>.

### HgCl<sub>2</sub> 0,1 m und SO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 1 m

Die mit diesen Lösungen ohne Alkohol ausgeführten Titrationen veranlassen keine Bildung eines Niederschlages, sind aber durch zwei Sprünge gekennzeichnet. Der erste Sprung liegt sehr nahe einer Verbindung, in welcher das Verhältnis 1 Hg : 1 SO<sub>3</sub> ist, und zwar [Hg(SO<sub>3</sub>)Cl]NH<sub>4</sub>. Der zweite Potentialsprung zeigt durch das Verhältnis 1 Hg : 2 SO<sub>3</sub> die Bildung der Verbindung [Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> an. Sein großer Wert zeigt zugleich, daß das entstandene Komplexion [Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> sehr beständig ist.

Tabelle 3

10 cm<sup>3</sup> HgCl<sub>2</sub> 0,1 m titriert mit SO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 1 m. T = 21—22°

V cm <sup>3</sup> SO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	E Endwert	$\frac{dE}{dV}$	Bemerkungen
0	+ 195		
0,5	65,0		
0,7	53,2		
0,8	48,1	> 51	
0,9	42,9	> 52	
1,0	37,4	> 55 M <sub>1</sub>	$M_1 = 0,93$ ; ber. für [HgCl(SO <sub>3</sub> )](NH <sub>4</sub> ): 0,98
1,1	32,7	> 47	
1,7	15,0		
1,8	+ 8,0		
1,9	- 1,7	> 97	
2,0	45,2	> 435 M <sub>2</sub>	$M_2 = 1,99$ ; ber. für [Hg(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 1,96
2,1	84,9	> 397	
2,2	- 99,0	> 141	
0	+ 206		
0,8	52,2		
0,9	46,8		
1,0	44,0	>> 28	
1,1	37,7	> 63 M <sub>1</sub>	$M_1 = 1,06$ ; ber. für [HgCl(SO <sub>3</sub> )](NH <sub>4</sub> ): 0,98
1,2	33,6	> 41	
1,7	16,3		
1,8	13,3		
1,9	- 2,9	> 162	
2,0	42,2	> 393	
2,1	82,5	> 403 M <sub>2</sub>	$M_2 = 2,00$ ; ber. für [Hg(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 1,96
2,2	99,6	> 171	

Die mit größeren Mengen von SO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> weiter ausgeführten Titrationen gaben keinen Anlaß zur Bildung einer neuen Komplex-

<sup>1)</sup> Z. analyt. Chem. 101, 3—4, 113.

verbindung an, so daß die Verbindung  $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2](\text{NH}_4)_2$  als die reichste an  $\text{SO}_3$  angesehen werden muß.

Um die gebildeten Verbindungen aus der Titrationslösung auszuscheiden, haben wir die Titrationen in alkoholischer Lösung und bei  $0^\circ$  ausgeführt. Auch bei diesen haben sich wieder dieselben zwei Potentialsprünge, aber nur etwas schärfer, eingestellt, die den betreffenden Verbindungen entsprechen und die beide in Gegenwart von festen Phasen stattfinden.

Tabelle 4

10 cm<sup>3</sup>  $\text{HgCl}_2$  0,1 m + 10 cm<sup>3</sup> Alkohol. Titriert mit  $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$  1 m.  $T = 0^\circ$ 

$V \text{ cm}^3$ $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$	$E_{\text{Endwert}}$	$\frac{dE}{dV}$		
0	+ 142			
0,8	- 2,0			
0,9	9,2	> 72		
1,0	19,9	> 107 $M_1$	$M_1 = 0,93$ ; ber. für	Sehr reicher u. feiner
1,1	21,7	> 18	$[\text{HgCl}(\text{SO}_3)]\text{NH}_4: 0,99$	kristall. Niederschlag (seidig)
1,2	26,8			
1,3	31,6			
1,4	35,0			
1,8	40,4	> 96		
1,9	50,0	> 760 $M_2$	$M_2: 1,96$ ; ber. für	Der Niederschlag
2,0	126,0	> 240	$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2](\text{NH}_4)_2: 1,98$	ändert sein Aussehen. Tablettenförmig
2,1	150,0			
2,2	160,0			

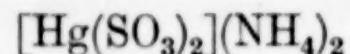
Tabelle 5

Die zu titrierende Lösung	I. Sprung			II. Sprung			Temp. ° C
	Die Zusammensetzung der angezeigten Verbindungen	gef.	ber.	Die Zusammensetzung der angezeigten Verbindungen	gef.	ber.	
10 cm <sup>3</sup> $\text{HgCl}_2$ 0,1 m + 10 cm <sup>3</sup> Alkohol	$[\text{Hg}(\text{SO}_3)\text{Cl}]\text{NH}_4$	0,85	0,99	$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2](\text{NH}_4)_2$	1,97	1,98	0
idem	"	0,87	0,99	"	1,96	1,98	0
10 cm <sup>3</sup> $\text{HgCl}_2$ 0,1 m + 20 cm <sup>3</sup> Alkohol	"	0,91	0,99	"	1,97	1,98	0
idem	"	0,92	0,99	"	1,98	1,98	0
10 cm <sup>3</sup> $\text{HgCl}_2$ 0,1 m + 30 cm <sup>3</sup> Alkohol	"	0,93	0,99	"	1,98	1,98	0
idem	"	0,95	0,99	"	1,965	1,98	0

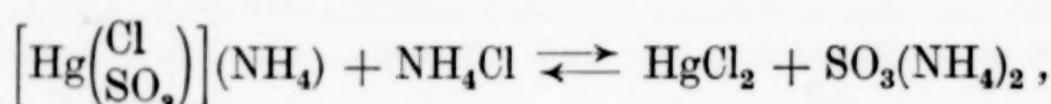
Wie zu ersehen ist, sind die Ergebnisse der Titrationen durch größere Mengen von Alkohol gar nicht verändert worden.

Von Anfang der Titrationen an bis zum ersten Potentialsprung ist die Quecksilberelektrode angegriffen, indem sie sich mit einer grauen Schicht bedeckt infolge der Reduktion des  $\text{HgCl}_2$  durch das Quecksilber der Elektrode.

Nachdem auch der zweite Sprung stattgefunden hat, nimmt die Elektrode wieder ihren anfänglichen Glanz an, da das  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , welches aus dem  $\text{HgCl}_2$  in Gegenwart von Hg entstanden ist, weiter mit  $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$  in Reaktion tritt und wieder die Verbindung



bildet, unter gleichzeitiger Quecksilberausscheidung. Infolge der Reaktion zwischen  $\text{HgCl}_2$  und Hg tritt der erste Potentialsprung etwas früher ein, als es von dem Verhältnis  $1\text{Hg}:1\text{SO}_3$  verlangt wird, eine neue Ursache für das frühere Stattfinden des ersten Potentialsprungs. Der gelöste Teil der gebildeten Komplexverbindung zersetzt sich nach dem Schema:



und in der Lösung stellt sich das in obiger Gleichung angegebene Gleichgewicht ein. Trotz dieser Tatsachen scheidet sich das Komplexsalz  $[\text{HgClSO}_3](\text{NH}_4)$  aus der alkoholischen Lösung dennoch in reinem Zustande aus, wie uns die Ergebnisse der Analysen zeigen.

#### **$\text{HgCl}_2$ 0,2 m und $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$ 1 m**

Die mit einer 0,2 m- $\text{HgCl}_2$ -Lösung, bei  $0^\circ$  und in einem Verhältnis von  $10\text{ cm}^3$   $\text{HgCl}_2$  0,2 m.:  $20\text{ cm}^3$  Alkohol ausgeführten Titrationen weisen gleichfalls zwei Sprünge auf, die den Verbindungen  $[\text{HgCl}(\text{SO}_3)](\text{NH}_4)$  und  $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2](\text{NH}_4)_2$  entsprechen. Der erste Sprung steht dem für  $[\text{HgCl}(\text{SO}_3)](\text{NH}_4)$  berechneten Wert näher als in der vorherigen Titration.

Tabelle 6

$10\text{ cm}^3$   $\text{HgCl}_2$  0,2 m +  $20\text{ cm}^3$  Alkohol. Titriert mit  $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$  1 m.  $T = 0^\circ$

$V\text{ cm}^3$ $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$	$E$ Endwert	$\frac{dE}{dV}$		
0	+ 123			
1,7	- 30,8			
1,8	36,0	52		
1,9	42,6	66		
2,0	50,8	82		
2,1	60,4	96 $M_1$	$M_1 = 2,02$ ; ber. für	
2,2	62,8	24	$[\text{HgCl}(\text{SO}_3)]\text{NH}_4: 2,07$	
3,9	63,0	8		
4,0	63,8	156		
4,1	79,4			
4,2	154,0	746 $M_2$	$M_2 = 4,15$ ; ber. für	
4,3	172,0	180	$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2](\text{NH}_4)_2: 4,14$	
				Sehr reicher u. feiner kristall. Niederschlag (seidig)
				Der Niederschlag ändert sein Aus- sehen. Tabletten- förmig

Tabelle 6 (Fortsetzung)

$V \text{ cm}^3$ $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$	$E$ Endwert	$\frac{dE}{dV}$		
0	+ 132			
1,7	- 20,8			
1,8	25,0			
1,9	30,0			
2,0	36,6	> 66		
2,1	50,0	> 134 $M_1$	$M_1 = 2,04$ ; ber. für [HgCl(SO <sub>3</sub> )](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 2,08	
2,2	55,6	> 56		
4,1	62,0	> 42		
4,2	66,2	> 589 $M_2$	$M_2 = 4,27$ ; ber. für [Hg(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 4,16	
4,3	125,1			
4,4	163,0	> 379		

Sehr reicher u. feiner  
kristall. Nieder-  
schlag (seidig)

Der Niederschlag  
ändert sein Aus-  
sehen. Tabletten-  
förmig

Beide Verbindungen wurden einzeln abgesondert. — Sobald der betreffende Potentialsprung sich einstellt, wird die Titration unterbrochen, die Kristalle abfiltriert und mit einem Waschwasser, welches auch so viel Alkohol enthält wie die Titrationslösung selbst, nachgewaschen und zuletzt im Exsikkator getrocknet.

Für die erste Verbindung ergab die Analyse folgende Werte:

Hg	59,85%	ber. für [HgCl(SO <sub>3</sub> )](NH <sub>4</sub> )	60,03%
N <sub>2</sub>	4,15%	„ „ [HgCl(SO <sub>3</sub> )](NH <sub>4</sub> )	4,19%
	4,35%		
Cl	10,74%	„ „ [HgCl(SO <sub>3</sub> )](NH <sub>4</sub> )	10,61%
	10,57%		
S	9,65%	„ „ [HgCl(SO <sub>3</sub> )](NH <sub>4</sub> )	9,60%

Für die zweite Verbindung erhielten wir:

Hg	49,61%	ber. für [Hg(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	50,55%
S	15,76%	„ „ [Hg(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	16,18%
	15,87%		
N <sub>2</sub>	7,15%	„ „ [Hg(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,06%
	7,05%		

Aus dem oben Angeführten ist ersichtlich, daß es uns gelungen ist, unter den angegebenen Bedingungen die Existenz von zwei in der Literatur angeführten Verbindungen zu bestätigen, und zwar: [HgCl(SO<sub>3</sub>)](NH<sub>4</sub>) und [Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Die Existenz der Verbindung 3 HgCl<sub>2</sub> · 2 SO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> konnten wir potentiometrisch nicht beweisen. Da aber diese Verbindung aus einer in der Wärme gesättigten HgCl<sub>2</sub>-Lösung hergestellt wird, ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich nicht um eine definierte Verbindung, sondern um eine Mischung handelt.

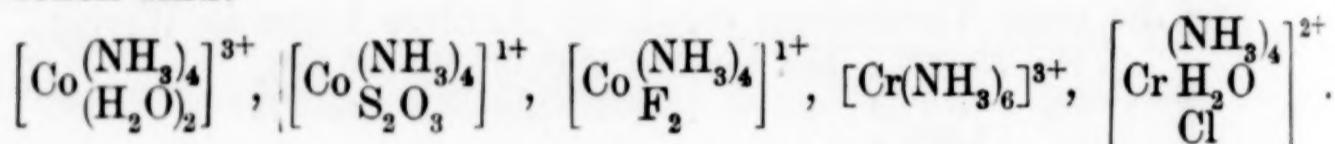
Die zwei von uns auf diese Weise erhaltenen Verbindungen sind gut kristallisierte, einheitliche Produkte, die auch beständig sind im Gegensatz zu den Behauptungen von HIRZEL und BARTH. Die ganze Zeit über waren sie an der Luft und in dem Lichte aufbewahrt, ohne daß bei Zimmertemperatur eine Zersetzung eingetreten wäre.

**Cluj (Rumänien), Anorganisch- und analytisch-chemisches Laboratorium der Universität.** Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1935.

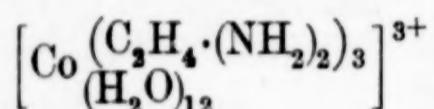
## Komplexe Ammine dreiwertiger Metalle

Von H. BRINTZINGER und H. OSSWALD

Im Anschluß an unsere vor einiger Zeit veröffentlichte Untersuchung über „Komplexe Kobaltionen im gelösten Zustand“<sup>1)</sup> haben wir inzwischen noch die Ionengewichte einiger weiterer komplexer Kationen bestimmt, die wir als Zentralionen für die von uns entdeckte neue Gruppe von Komplexverbindungen<sup>2)</sup>, Verbindungen mit komplexem Ion, dessen Zentralion ein komplexes Kation ist, neuerdings ebenfalls mit Erfolg angewandt haben. Die neu untersuchten Ionen sind:



Ferner kontrollierten wir nochmals den Wert für das Ionengewicht von  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2)_3]^{3+}$ , um zu entscheiden, ob im gelösten Zustand dieses Ion als dimeres Ion  $[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2)_6]^{6+}$  oder als



vorliegt.

Die Versuchsbedingungen entsprachen völlig den in unseren früheren Arbeiten angegebenen<sup>1)</sup>; als Membran diente Kuprophan (Qualität 15), Bezugssion war  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , 0,05 molar in 2 n-Natriumnitratlösung. Die Lösungen der zu bestimmenden komplexen Ammine waren 0,05 molar bzw. im Falle geringerer Löslichkeit gesättigt, sowie 2 normal in bezug auf  $\text{NaNO}_3$ . Die Außenflüssigkeit war ebenfalls 2 n-Natriumnitratlösung. Das Natriumnitrat dient als Fremdelektrolyt, damit die einzelnen Ionen der untersuchten Verbindung elektrostatisch unabhängig voneinander durch die Membran zu diffundieren vermögen.

Die Bestimmung der Konzentrationen  $c_0$  zu Beginn der Dialysen und  $c_t$  nach  $\frac{1}{2}$ -, 1- und  $1\frac{1}{2}$ -stündigen Dialysen erfolgte nach der

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 312.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 253.

Zerstörung der Komplexverbindungen durch Abrauchen mit Schwefelsäure bzw. im Falle der Chromverbindungen nach Oxydation mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd zu Natriumchromat jodometrisch, außerdem jeweils noch mit Hilfe des Stufenphotometers.

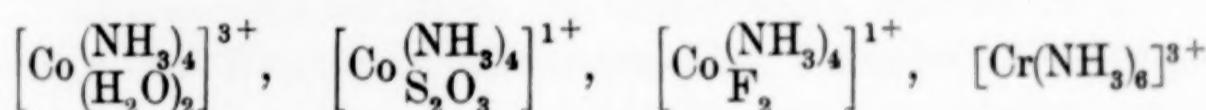
Die Dialysenkoeffizienten der zu bestimmenden Ionen und des unter genau denselben Bedingungen bestimmten Bezugsions wurden erhalten nach  $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$ ; die Ionengewichte ergaben sich

aus den Dialysenkoeffizienten nach  $M_x = \frac{(\lambda_{S_2O_8})^2}{(\lambda_x)^2} M_{S_2O_8}$ . Die gefundenen Dialysenkoeffizienten sowie die aus diesen errechneten Ionengewichte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

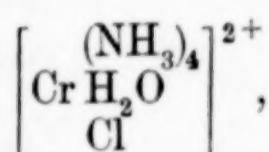
Tabelle 1

Komplexes Ammin	$\lambda_x$	$\lambda_{S_2O_8^{2-}}$	Ionengewicht	
			gef.	berechnet für
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	0,4731 ± 0,0016	0,5750	166	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 163
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{S}_2\text{O}_3]^{1+}$	0,4373 ± 0,0010	0,6317	234	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{S}_2\text{O}_3]^{1+}$ 239
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^{1+}$	0,4711 ± 0,0012	0,5750	167	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^{1+}$ 165
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2)_3]^{3+}$	0,2887 ± 0,0007	0,5944	476	$[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2)_6]^{6+}$ 478
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	0,4987 ± 0,0013	0,5861	155	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 154
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}]^{2+}$	0,4396 ± 0,0003	0,5476	174	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}]^{2+}$ 174

Es ergibt sich also, daß im Zustand der Lösung die Ionen



und



die auf Grund ihrer Formulierung zu errechnenden Ionengewichte besitzen, daß aber das Triäthylendiammin-cobalti-Ion ein Ionengewicht aufweist, das darauf schließen läßt, daß dieses Ion in wäßriger Lösung als dimeres Ion vorliegt. Zu demselben Schluß mußten wir auch durch unsere Untersuchungen über die Sulfato-, Oxalato- und

Phosphatoionen, die dieses komplexe Kation als Zentralion besitzen, gelangen, denn auch für diese komplexen Ionen wurden Gewichte gefunden, die auf das Vorhandensein eines Zentralions der Zusammensetzung  $[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2)_6]^{6+}$  neben vier Sulfato-, Oxalato- bzw. Phosphatoresten schließen lassen. Untersuchungen über weitere komplexe Ammine, insbesondere auch über Triäthylendiamin- bzw. Dipropyltriaminverbindungen dreiwertiger Zentralionen sind im Gange.

Die Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts hat unsere Untersuchungen freundlicherweise unterstützt, wofür wir ihr herzlichst danken.

**Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1935.

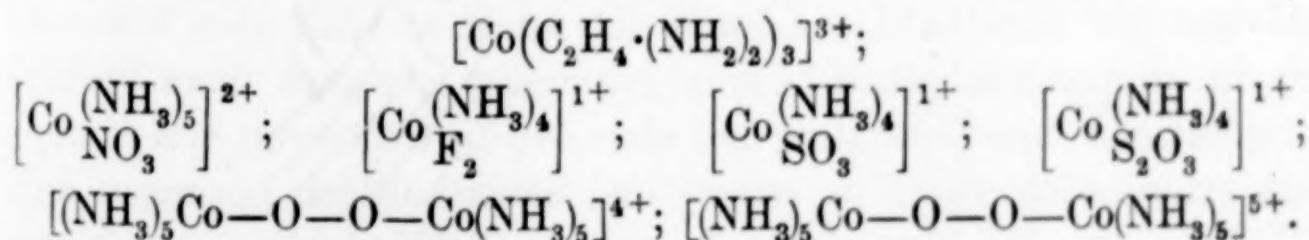
**Eine neue Gruppe von Komplexverbindungen:  
Komplexverbindungen, deren Zentralion ein komplexes  
Kation ist**

**II. Mitteilung: Komplexe Sulfato- und Oxalato-Verbindungen mit  
komplexen Kobalt-Kationen als Zentral-Ionen**

Von H. BRINTZINGER und H. OSSWALD

Wir haben vor kurzem über die Entdeckung dieser neuen Klasse von Komplexverbindungen berichtet<sup>1)</sup> und haben die mit Hilfe der Dialysenmethode ermittelte Zusammensetzung einer Anzahl solcher Verbindungen mitteilen können. Inzwischen haben wir auch den elektrolytischen Wanderungssinn der verschiedenen in unserer Veröffentlichung angeführten komplexen Ionen geprüft und gefunden, daß die komplexen Kobaltkationen sowohl in wäßriger als auch in Natriumnitrat enthaltender Lösung, ganz wie erwartet, zur Kathode wandern, daß sie aber in 3 n- bzw. 4 n-Ammoniumsulfatlösung sowie in 3 n-Kaliumoxalatlösung den entgegengesetzten Ladungssinn aufweisen, also zur Anode wandern. Es sind demnach in der Tat, entsprechend unserer Formulierung, durch die Gegenwart eines verhältnismäßig großen Überschusses der leicht komplexbildenden Sulfat- und Oxalationen aus den komplexen Kationen durch Anlagerung der komplexbildenden Anionen neue komplexe Anionen entstanden.

Im folgenden berichten wir über weitere, inzwischen auf Ionen-gewicht und Wanderungssinn untersuchte Komplexverbindungen der neuen Gruppe. Als komplexbildende Anionen wurden wiederum Sulfat- und Oxalationen angewandt, als Zentralionen



Die Verbindung  $[(\text{NH}_3)_5 \text{Co} - \text{O} - \text{O} - \text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{HSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde uns freundlicherweise von Herrn Privatdozent Dr. K. GLEU,

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 253.

Jena, für unsere Untersuchungen zur Verfügung gestellt, dem wir auch an dieser Stelle dafür unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Die auf das Vorhandensein der neuen Komplexverbindungen zu untersuchenden Lösungen wurden durch Auflösen der als Nitrate, Chloride oder Sulfate vorliegenden komplexen Kobaltverbindungen in einer 4 n- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - bzw. 3 n- $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung gewonnen, sie waren in bezug auf die zugegebenen komplexen Kobaltsalze etwa 0,1 molar bzw. im Falle geringerer Löslichkeit gesättigt. Die Versuchsbedingungen entsprachen völlig den in unseren früheren Arbeiten angegebenen<sup>1)</sup>; Membran war Kuprophan (Qualität 15), Bezugslösung:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  0,1 molar, das unter genau denselben Bedingungen untersucht wurde, wie die zu ermittelnde Komplexverbindung. Die Konzentrationen  $c_0$  und  $c_t$  der untersuchten Lösungen wurden mit Hilfe des Stufenphotometers sowie durch die jodometrische Kobaltbestimmung nach L. MALAPRADE<sup>2)</sup> bestimmt. Bei Einhaltung der angegebenen Konzentrationsbedingungen wurden die durch verschiedene lange Dialysen erhaltenen Dialysenkoeffizienten für jedes komplexe Kobaltion jeweils praktisch gleich gefunden, die neuen Komplexverbindungen lagen also praktisch einheitlich in den Lösungen vor.

Die Bildung der neuen Komplexverbindungen macht sich in auffallender Weise bemerkbar durch die Veränderung mancher Eigenschaften der ursprünglich vorliegenden einfachen Komplexverbindungen. So zersetzt sich z. B. das Sulfito-tetrammin-cobalti-Sulfat in wässriger und in nur Nitrat enthaltender Lösung unter starker Trübung der Flüssigkeit, so daß es nicht möglich ist, das Gewicht zu bestimmen. Durch die Bildung eines komplexen Anions aus dem in der Lösung dieser Verbindung enthaltenen komplexen Kation infolge der Anlagerung von negativ geladenen Liganden an das komplexe Kation erfolgt aber eine Stabilisierung und man erhält eine klare Lösung sowohl in Gegenwart von Sulfat- als auch von Oxalation. Dasselbe gilt für das Dekammin-peroxo-cobalti-Nitrat (Melano-Nitrat), das in wässriger und nitrathaltiger Lösung sich sofort zersetzt, aber bekanntlich in ammoniakalischer Lösung beständig ist; auch diese Verbindung löst sich ohne Zersetzung und ohne daß die Gegenwart von Ammoniak erforderlich wäre, in sulfat- und oxalathaltigen Lösungen auf.

Auch die die Entstehung komplexer Verbindungen so oft anzeigen auffallende Löslichkeitserhöhung schwerlöslicher Verbin-

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 312.

<sup>2)</sup> L. MALAPRADE, Bull. Soc. chim. Belg. 7 (1930), 405.

dungen in Lösungen, die leicht komplexbildende Stoffe enthalten, weist hier in vielen Fällen darauf hin, daß aus einer schwerlöslichen Verbindung mit komplexem Kation durch Anlagerung von negativen Liganden eine neuartige leichter lösliche Komplexverbindung sich gebildet hat. Eine Erhöhung der Löslichkeit in 4 n-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- bzw. 3 n-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lösung ist bei fast allen von uns untersuchten Verbindungen mit komplexem Kation festzustellen, sie tritt aber ganz besonders auffällig in Erscheinung bei an und für sich schwerlöslichen Verbindungen. So lösen sich die in Wasser sehr schwerlöslichen Chloro-pentammin-cobalti-Chlorid und Nitrato-pentammin-cobalti-Nitrat viel leichter in Ammoniumsulfat- bzw. Kaliumoxalatlösung, auch das Hexammin-cobalti-Chlorid löst sich in Ammoniumsulfat wesentlich besser auf als in Wasser. Ebenso zeigt das in Wasser nahezu unlösliche Sulfat des fünfwertigen Dekammin-peroxo-cobalt(3)-cobalt(4)-Ions eine beträchtliche Löslichkeit in sulfat- bzw. oxalathaltigen Lösungen.

Aus dem Ionengewicht 112 des Bezugsions S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, sowie aus den für das Bezugsion und das zu ermittelnde komplexe Ion gefundenen Dialysenkoeffizienten  $\lambda_{S_2O_3}$  und  $\lambda_x$  errechnet sich das Gewicht der gesuchten komplexen Ionen nach  $M_x = \frac{(\lambda_{S_2O_3})^2}{(\lambda_x)^2} \cdot M_{S_2O_3}$ . Die gefundenen Dialysenkoeffizienten, die aus ihnen berechneten Ionengewichte und die aus diesen Gewichten abzuleitenden Formulierungen für die neuen komplexen Ionen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

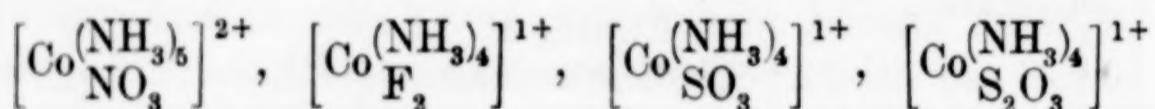
Tabelle 1  
Sulfatooverbindungen

In 4 n-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gelöstes Kation	$\lambda_x$	$\lambda_{S_2O_3^{2-}}$	$M_x$ gef.	Ionengewicht berechnet für
[Co(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	0,2378 ± 0,0029	0,6612	867	[[Co(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 862
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> . . .	0,2364 ± 0,0024	0,5417	588	[[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>6-</sup> 590
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>1+</sup> . . .	0,2686 ± 0,0008	0,5923	545	[[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>7-</sup> 549
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>1+</sup> . . .	0,2373 ± 0,0010	0,5417	584	[[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>7-</sup> 591
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>1+</sup> . . .	0,2439 ± 0,0019	0,5682	609	[[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>7-</sup> 623
[Co <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> . . .	0,2291 ± 0,0016	0,5728	701	[[Co <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup> 704
[Co <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> ] <sup>5+</sup> . . .	0,1793 ± 0,0020	0,5417	1023	[[Co <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>18</sub> ] <sup>3-</sup> 1028

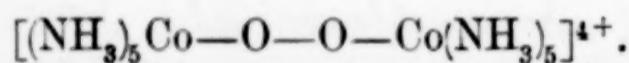
Tabelle 2  
Oxalatoverbindungen

In 3 n-K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> gelöstes Kation	$\lambda_x$	$\lambda_{S_2O_3^{2-}}$	$M_x$ gef.	Ionengewicht berechnet für	
[Co(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	0,2353 ± 0,0025	0,6439	840	[Co(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	830
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> . . .	0,2476 ± 0,0025	0,5484	550	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>6-</sup>	558
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>1+</sup> . . .	0,2663 ± 0,0030	0,5788	529	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>7-</sup>	517
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>1+</sup> . . .	0,2978 ± 0,0009	0,6714	570	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>7-</sup>	559
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>1+</sup> . . .	0,2845 ± 0,0012	0,6524	589	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>7-</sup>	591
[Co <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> . . .	0,2261 <sup>1)</sup>	0,5526	669	[Co <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	672
[Co <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>5+</sup> . . .	0,2197 <sup>1)</sup>	0,6506	984	[Co <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>18</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	996

Charakteristischerweise ergeben sich wiederum, ganz entsprechend den kürzlich bekanntgegebenen neuen Komplexverbindungen, Tetrasulfato- bzw. Tetraoxalatoverbindungen mit den verschiedenen angewandten komplexen Kationen als Zentralionen, und zwar finden wir jeweils vier Sulfato- bzw. vier Oxalatogruppen gebunden an die der gebräuchlichen Formulierung entsprechenden Zentralionen:

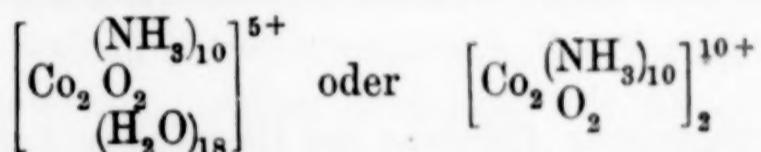


und

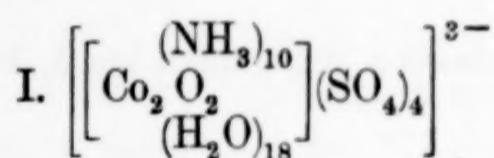


<sup>1)</sup> Die Lösungen der beiden Peroxoverbindungen in Kaliumoxalat sind nicht beständig, sie zersetzen sich nach ungefähr 1 Stunde. Die Bestimmung der Dialysenkoeffizienten erfolgte deshalb durch  $\frac{1}{4}$ - und  $\frac{1}{2}$ -stündige Analysen. Die geringe Beständigkeit einer Verbindung, die Oxalatogruppen neben der Peroxogruppe enthält, ist nicht überraschend. Die ursprünglich blaue Lösung des  $K_3[Co_2O_2(H_2O)_{18}](C_2O_4)_4$  wird unter Gasentwicklung erst grün, dann hellviolettrot; das Ionengewicht der in der hellviolettroten Lösung enthaltenen Kobaltverbindung ermittelten wir zu 335, es entspricht also dem Trioxalatocobaltiat-Ion:  $[Co(C_2O_4)_3]^{3-} = 323$ . Auch  $K_4[Co_2O_2(C_2O_4)_4]$  verwandelt sich in  $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ .

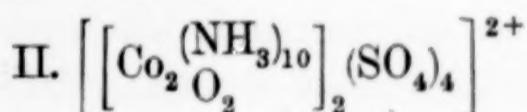
Für das Äthylendiamin-cobaltion hatten wir in einer früheren Untersuchung ein Ionengewicht gefunden, das nicht dem einfachen der üblichen Formulierung dieses Ions zukommenden Gewicht entspricht, sondern auf das Vorhandensein entweder eines  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2)_3]^{3+}$ -Ions oder eines  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2)_3]_2^{6+}$ -Ions hinweist. Diesem Befund ganz entsprechend ergibt sich nun ein Ionengewicht, das sich zusammensetzt aus dem Gewicht dieses großen Ions und dem Gewicht von vier Sulfato- bzw. vier Oxalatogruppen. Das  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ -Ion, dessen Gewicht wir wegen der Unlöslichkeit der uns zur Verfügung stehenden Verbindung in Natriumnitrat enthaltender wässriger Lösung nicht haben bestimmen können, zeigt sowohl in 4 n- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - als auch in 3 n- $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung Ionengewichte von komplexen Sulfato- bzw. Oxalatoionen, die aus vier Sulfato- bzw. vier Oxalatogruppen, sowie aus einem Zentralion bestehen, das entweder



sein muß. Es kämen also folgende zwei Formulierungsmöglichkeiten in Frage:



mit dem Ionengewicht 1028 oder



mit dem Ionengewicht 1024. I. wäre demnach ein komplexes Anion, II. ein komplexes Kation. Die Überführungsversuche ergaben, daß es sich um ein komplexes Anion handelt, daß also die Formel I gültig sein muß. Auf Grund der Erfahrungen, die wir bei der Untersuchung der komplexen Cyanide des zweit- und dreiwertigen Eisens und Kobalts gemacht hatten<sup>1)</sup>, war auch hier von vornherein anzunehmen, daß sich trotz der formelmäßig gleichartigen Zusammensetzung der vier- und fünfwertigen Dekammin-peroxo-cobalt-Ionen infolge der verschiedenen Wertigkeit der Ionen ein Unterschied der Ionengewichte ergeben würde. Interessant ist das Auftreten von durch sechs teilbaren Koordinationszahlen für das komplex gebundene Wasser sowohl hier als auch bei den Cyanoferroat- und Cyanocobaltoationen.

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 177.

Der elektrolytische Wanderungssinn ist für alle angeführten Ionen bestimmt worden<sup>1)</sup>. Während sämtliche komplexen Kationen, von denen wir bei unseren Untersuchungen ausgegangen sind, selbstverständlich zur Kathode wandern, erfolgt bei Gegenwart eines Überschusses von Sulfat- oder Oxalationen eine Umkehrung des Wanderungssinnes: alle komplexen Ionen wandern in Gegenwart von Sulfat- oder Oxalationen ganz im Sinne unserer Formulierung zur Anode, sind also in der Tat neuartige komplexe Anionen.

Der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts sind wir für die Unterstützung unserer Arbeit zu herzlichstem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> Ausgenommen die in Wasser und Natriumnitratlösung leichtzersetzbare Tetrammin-sulfito-cobalti-Verbindung sowie die in Wasser und Natriumnitratlösung unlösliche Verbindung des fünfwertigen Dekammin-peroxo-cobalti-Ions, ebenso die sehr zerstörenden Oxalatoionen der beiden Dekammin-peroxo-cobalti-Ionen.

*Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1935.

## Über die Systeme Alkalioxyd— $\text{CaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{CO}_2$ . IV.<sup>1)</sup>

### Die $\text{CO}_2$ -Drucke des kieselsäurereicheren Teils des Systems $\text{Li}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{CO}_2$ und der Einwirkung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Von C. KRÖGER und E. FINGAS

Mit 4 Figuren im Text

Beim Erschmelzen spezieller Gläser und bei manchen kontaktmetamorphen Prozessen karbonathaltiger Gesteine spielen Lithiumpolysilikate bzw. Lithiumalumosilikate eine Rolle. Um genauere Kenntnis über ihre Stabilität gegenüber ihren Reaktionspartnern zu erhalten, ist es jedoch zuerst erforderlich, das Verhalten der Lithiumpolysilikate allein und in ihren Gemengen mit Kieselsäure, sowie das von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  allein gegenüber Lithiumkarbonat zu ermitteln. Im folgenden sind daher die  $\text{CO}_2$ -Drucke der Einwirkung von in bestimmter Weise hergestellter  $\text{Li}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$ -Proben, in denen das molare Verhältnis von  $\text{Li}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 7 gesteigert worden war, auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bestimmt worden; ferner noch die der Umsetzung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im Molverhältnis 1 : 1 und 1 : 3. Die gefundenen Reaktionsdrucke gestatten sodann die Konstruktion der  $p$ — $t$ -Diagramme des kieselsäurereicheren Teils und somit des vollständigen ternären Systems  $\text{Li}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{CO}_2$  und des ternären Systems  $\text{Li}_2\text{O}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CO}_2$ . Aus der Temperaturabhängigkeit der aufgefundenen Gleichgewichte sind ferner die Wärmetonungen der Prozesse und daraus die Bildungswärmen der beteiligten Silikate und Aluminate errechnet.

#### Die Einwirkung von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ auf $\text{Li}_2\text{O}$ — $x\text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O}$ — $2\text{SiO}_2$ (Disilikat) + $\text{Li}_2\text{CO}_3$

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> war von uns schon gezeigt worden, daß die bei der Einwirkung von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auftretenden Reaktionsdrucke vom Umsetzungsgrad abhängig sein müssen. Erst an einem  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , das durch seine Herstellung schon 0,18  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  enthielt, konnten reproduzierbare Drucke erhalten werden (vgl.

<sup>1)</sup> III, vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 257.

<sup>2)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Festschrift d. T. H. Breslau 1935, S. 298ff.

Kurve *b*, Fig. 2), die dem Gleichgewicht  $[Li_2Si_2O_5] + [Li_2CO_3]$  (tern. MKr.)  $\rightleftharpoons 2 [Li_2SiO_3] + (CO_2)$  entsprechen. Es waren nun noch die im Gebiet der Mischkristallbildung auftretenden Reaktionsdrucke zu ermitteln. Das zur Verwendung gelangende Disilikat wurde wie folgt hergestellt: 1,4776 g  $Li_2CO_3$  und 2,4024 g Quarz wurden gut vermischt im Platintiegel 18 Stunden bei  $700^\circ$  getempert. Dabei wurde die  $CO_2$  restlos entbunden. Die Substanz ist zusammengebacken, weist aber keine Schmelzerscheinungen auf. Nun wurde bei  $1050^\circ$  eingeschmolzen und darauf die Substanz 40 Stunden bei  $1000^\circ$  (33° unter dem Schmelzpunkt des Disilikats) getempert, wodurch vollständige Kristallisation eintritt. 0,5 g dieser steinarten Substanz wurden feinst gepulvert und mit  $Li_2CO_3$  (0,5 g) im Molverhältnis 1:2 der Druckmessung unterworfen. Die zwischen 300 und  $550^\circ$  beobachteten Drucke geben die Tabelle 1 und die Kreise der Fig. 1 wieder. Zur Ermittlung des Umsatzes wurde, wie bei den früheren Versuchen, die entwickelte  $CO_2$  in ein evakuiertes Gassammelgefäß bekannten Volumens abgezogen. Obgleich die Lithiumsilikate Wasser nur geringfügig absorbieren, wurde, um jede Mitwirkung von Feuchtigkeit an der Druckeinstellung zu vermeiden, ein Röhrchen mit Phosphorpentoxid in die Manometerapparatur eingeführt<sup>1)</sup>.

Tabelle 1

$t^\circ$	$p$ mm	Einstell- dauer Std.	Davon Konstanz Std.	Molen- bruch $Li_2SiO_3$	Bemerkungen
332	80	29	8		
389	227	48	9		
445	336	135	39	0,10	Druck abgezogen, $11,2 \text{ cm}^3$ , $0^\circ/760 \text{ mm} = 7,1\%$ Karbonatumsatz. Substanz neu verrieben.
428	250	207	39		
524	741	68	24		
553	928	240	24	0,33	Druck abgezogen, $30,2 \text{ cm}^3 = 19,7\%$ Umsatz. Substanz neu verrieben.
431	15	72	40		
498	115	144	48	0,36	Druck abgezogen, $2,1 \text{ cm}^3 = 1,4\%$ Umsatz.
535	266	264	48	0,47	Druck abgezogen, $6 \text{ cm}^3$ .

Die Substanz bleibt während des ganzen Versuches ein lockeres Pulver. Der bivariate Charakter der Umsetzung ist also weder durch Schmelze, noch durch einen glasigen Anteil, noch durch Gegenwart von Feuchtigkeit bedingt. Die Einstellung der Drucke erfordert

<sup>1)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 262.

mit wachsendem Umsatz trotz erneutem Verreibens immer längere Zeiten. Dies, ebenso wie die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktionsdrucke (vgl. Fig. 1) weist darauf hin, daß eine Mischkristallbildung stattfindet. Nachdem der Molenbruch von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  auf etwa 0,33 gestiegen ist, werden etwa die Drucke der Kurve *b*, Fig. 1, erreicht.

An einem Gemisch 0,9 Mol  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , 0,2 Mol  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und 0,9 Mol  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  werden die Drucke der Kurve *b* sofort erhalten<sup>1)</sup>, d.h. schon bei einem Molenbruch von etwas über 0,1  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

Diese beiden Tatsachen, die sich anscheinend etwas zu widersprechen scheinen, erklären sich am zwanglosesten, wenn man annimmt, daß die Vorbedingung für die Bildung des gesättigten ternären Mischkristalls die Bildung des gesättigten binären Mischkristalls  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ <sup>2)</sup> ( $x \sim 0,4$ ) ist, die unter Wärmeabsorption erfolgt. Dieser Mischkristall wird, da weder  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ <sup>3)</sup> noch  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>4)</sup>,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  im merklichen Maße lösen, ebenfalls  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  in größerer Menge nicht aufnehmen, so daß beim Mischungsverhältnis  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 : \text{Li}_2\text{CO}_3$  1:1, bei 0,1  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  Sättigung des ternären Misch-

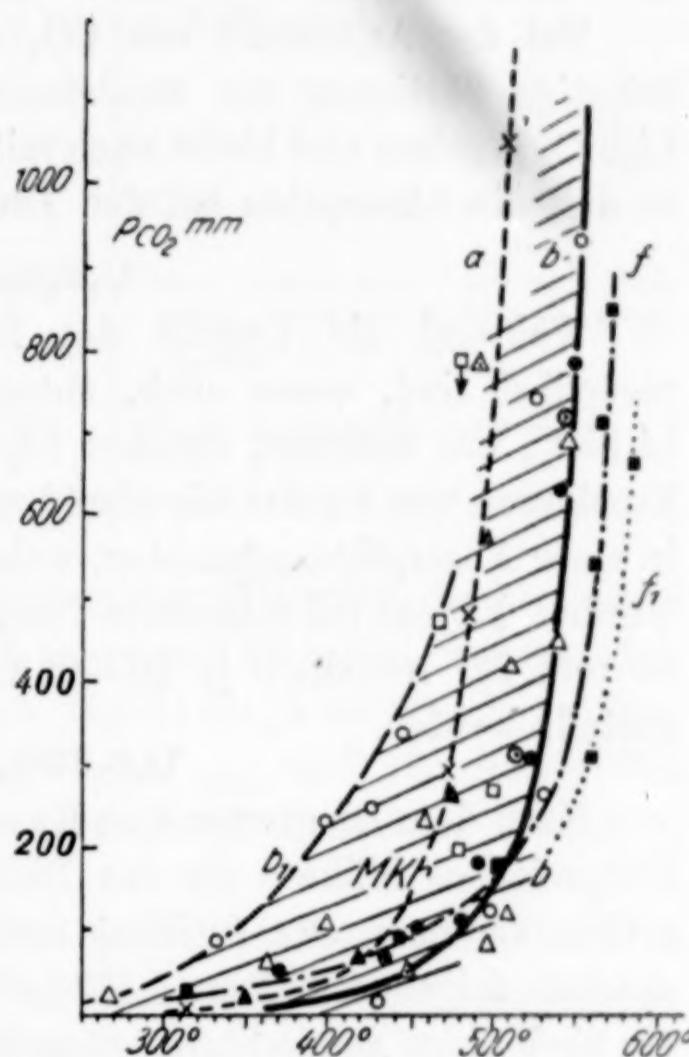


Fig. 1

- ×  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ ; ○  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
- $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ , 1:1
- $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ , 1:2
- $[0,82 \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0,18 \text{Li}_2\text{SiO}_3] + \text{Li}_2\text{CO}_3$ ; 1:1
- △  $[\text{Li}_2\text{O}-3\text{SiO}_2] + \text{Li}_2\text{CO}_3$ ; 1:1; △ 1:2
- $[\text{Li}_2\text{O}-5\text{SiO}_2] + 3\text{Li}_2\text{CO}_3$
- ▲  $[\text{Li}_2\text{O}-7\text{SiO}_2] + 5\text{Li}_2\text{CO}_3$

<sup>1)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Festschrift der T. H. Breslau 1935, S. 298ff.

<sup>2)</sup> Ob in dem gesättigten Mischkristall  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  in einem bestimmten ganzzahligen Verhältnis vorliegen, kann nicht entschieden werden.

<sup>3)</sup> Vgl. F. C. KRACEK, Journ. of physical. Chemistry 34 (1930), 2641.

<sup>4)</sup>  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  vermag sich im festen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nicht oder nur sehr wenig zu lösen, wie aus den früheren Versuchen [Z. anorg. u. allg. Chem. 213 (1933), 18ff.] über die Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  hervorgeht, wobei unabhängig vom Mischungsverhältnis dieselben Enddrucke für die  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Bildung beobachtet wurden.

kristalls schon erreicht ist. Beim Mischungsverhältnis 1 : 2 hingegen wird aber, bei bleibender Sättigung an  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , die Sättigungsgrenze des ternären Mischkristalls an  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  immer weiter unterschritten, da mit steigendem Umsatz die  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Menge abnimmt, so daß das System also auch bei weiterer  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Bildung bivariant bleibt.

Bei der Aufnahme von  $\text{CO}_2$  durch  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ <sup>1)</sup> ist dagegen eine sofortige Sättigung des entstehenden Karbonates an  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  gegeben und bleibt auch mit steigender  $\text{CO}_2$ -Bildung bestehen, so daß die Absorption bei den Drucken der Kurve *b* hält macht.

**$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$**

Während die Drucke der Disilikateinwirkung auf Karbonat reversibel sind, wenn auch, entsprechend der  $\text{CO}_2$ -Bindung durch  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , nur langsam, reagiert  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  nicht mehr mit  $\text{CO}_2$ . Nach Trocknung von 3 g des wie oben hergestellten Disilikats bei 400—430° in einer Absorptionsapparatur, wobei nur Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben wurden, konnte bei folgenden Temperaturen: 437, 360, 288, 180, 100, 80 und 22° innerhalb je 20—48 Stunden keine  $\text{CO}_2$ -Aufnahme festgestellt werden.

**$\text{Li}_2\text{O}-3\text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$**

Nach dem Diagramm von KRACEK<sup>2)</sup> treten im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$   $\text{SiO}_2$ -reichere Silikate als das Disilikat nicht auf. Obiges Gemisch müßte demnach aus Disilikat und  $\text{SiO}_2$  bestehen. Die Herstellung geschah folgendermaßen: 1,4776 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wurden mit 3,6036 g  $\text{SiO}_2$  (1 : 3) innigst gemischt, 54 Stunden im Platintiegel bei etwa 725° erhitzt, wobei alles Kohlendioxyd entweicht. Darauf wurde das noch lockere Substanzpulver 40 Stunden bei 1000°, d. h. 28° unter dem Eutektikum  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Tridymit, getempert, wobei starke Kornvergrößerung eintrat. Die Substanz war steinhart, nicht spröde, und löste sich weder in Wasser, noch in heißer, verdünnter und kalter konzentrierter Salzsäure.

Zur Druckmessung wurden 1,05 g im Gemisch mit 0,3644 g (1 : 1)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  verwandt. Die Tabelle 2 gibt die erhaltenen Resultate, die auch als Dreiecke in der Fig. 1 eingezeichnet sind.

Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, liegen die bis zu einem Karbonatumsatz von 9,9%, entsprechend einem Molenbruch von etwa 0,1  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  erhaltenen Drucke eindeutig in dem bei der Einwirkung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auf  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  beobachteten Mischkristallgebiet. Auch ist ihre Temperaturabhängigkeit eine ganz andere, als die der Reaktionsdrucke

<sup>1)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, I. c.

<sup>2)</sup> Vgl. F. C. KRACEK, I. c.

Tabelle 2

$t^\circ$	$P$ mm	Einstell- dauer Std.	Davon Konstanz Std.	% Kar- bonat- umsatz	Bemerkungen
200	13	40	24	0,9	Druck abgezogen, $1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ $0^\circ/760 \text{ mm}$ .
265	18	120	96		
365	57	72	24		
400	111	48	18		
460	235	72	24		
510	418	360	72	9,9	Druck abgezogen, $10,0 \text{ cm}^3$ .
500	85	168	24		
565	738	144	—	23,1	Druck abgezogen, $14,9 \text{ cm}^3$ , Sub- stanz, lockeres Pulver, neu ver- rieben.
510	116	120	48		
540	450	168	24	32,9	Druck abgezogen, $10,9 \text{ cm}^3$ .
545	690	438	96		
500	605	120	noch nicht konstant, Druck fällt 10—15 mm pro 24 Std.		

von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Nach Erreichung der Sättigung, die hier ebenfalls wie beim  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — $\text{Li}_2\text{CO}_3$  1 : 1 bei etwa 0,1  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  erreicht wird, entsprechen die Drucke der Kurve *b*, Fig. 1, die ja die Gleichgewichtsdrucke der Reaktion  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{CO}_3$  (tern. MKr.)  $\rightleftharpoons 2\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$  wiedergibt. Dementsprechend ist die Druckeinstellung durchaus, wenn auch sehr langsam, reversibel.

Während also bei der Einwirkung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auf  $\text{Li}_2\text{O}$ — $3\text{SiO}_2$  nach den Angaben des Zustandsdiagramms von KRACEK primär die Drucke der  $\text{SiO}_2$ -Einwirkung auftreten sollten, ist dies keineswegs der Fall. Eine Erklärung dafür läßt sich nur geben, wenn man annimmt, daß die überschüssige Kieselsäure zu einem noch kieselsäurereicheren Polysilikat gebunden wird, daß im Gemisch mit Disilikat vorliegt.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden noch die Reaktionsdrucke von Proben, die Kieselsäure und Lithiumoxyd im Verhältnis 5 : 1 und 7 : 1 enthalten, mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bestimmt.

### $\text{Li}_2\text{O}$ — $5\text{SiO}_2$ + $\text{Li}_2\text{CO}_3$

6,006 g Quarz und 1,774 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wurden innigst vermischt, im Platintiegel 20 Stunden auf 580 und nach erneutem Verreiben 20 Stunden auf  $875^\circ$  erhitzt, wobei ohne Sinterungerscheinungen das gesamte Kohlendioxyd entbunden wird. Darauf wurde die Substanz noch 150 Stunden unter öfterem (6 maligem) Verreiben bei etwa  $1100^\circ$  getempert. Dabei trat zuerst ein sehr starkes Zusammenbacken ein, so daß nach dem Abkühlen die Substanz steinhart war. Im weiteren Verlauf des Temperns ließ jedoch dieses Zusammenbacken

mehr und mehr nach, bis schließlich in den letzten 24 Stunden die Substanz nur noch wenig von ihrer lockeren Beschaffenheit verlor.

0,8255 g des so hergestellten  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$  wurden mit 0,5541 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Molverhältnis 1:3) innigst gemischt, der Druckmessung unterworfen. Die beobachteten Drucke geben die Tabelle 3 und die ausgefüllten Quadrate der Fig. 1 wieder. Nachdem etwa Dreiviertel des Karbonates abgebaut worden war, wurde das Reaktionsgemisch mit weiteren 0,1847 g Karbonat ( $= \frac{1}{3}$  der ursprünglichen Karbonatmenge) verrieben, um zu sehen, ob die zuletzt (bei 62,7—72,2%igem Karbonatabbau) beobachteten, etwas niederen Drucke (vgl. Kurve  $f_1$ , Fig. 1), bei erneutem Karbonatzusatz bestehen bleiben. Dies ist nicht der Fall, sondern es wurden wieder die höheren Drucke der Kurve  $f$  erhalten.

Die Drucke sind bei niederen und hohen Werten langsam reversibel. Die Hemmung durch das Reaktionsprodukt ist, obgleich das Substanzgemisch bis zum Schluß ein lockeres Pulver bleibt, sehr stark, so daß zur Einstellung der höheren Drucke jedesmal ein vorheriges Verreiben erforderlich ist.

Tabelle 3

$t^\circ$	$p$ mm	Einstell- dauer Std.	Davon Konstanz Std.	% Kar- bonat- umsatz	Bemerkungen
180	14	24	—		
312	25	24	—		
450	100	48	18		
500	128	24	—		
500	172	120	72	3,2	Substanz neu verrieben, 100 mm $\text{CO}_2$ vorgelegt. Bei Temperaturerniedrigung reversibel, Druck abgezogen, 5,3 $\text{cm}^3$ , 0°/760 mm. Substanz neu verrieben.
570	850	144	24	27,6	Druck abgezogen, 39,2 $\text{cm}^3$ . Substanz neu verrieben.
560	540	288	24	43,1	Druck abgezogen, 26,0 $\text{cm}^3$ . Substanz neu verrieben.
585	665	240	96	62,7	Druck abgezogen, 32,8 $\text{cm}^3$ . Substanz verrieben.
560	309	336	30	72,2	Druck abgezogen, 15,2 $\text{cm}^3$ mit 0,1847 g $\text{Li}_2\text{CO}_3$ verrieben.
565	715	336	24		Temp. erniedrigt.
543	682	68	—		Langsam reversibel.

Als wesentlichstes Ergebnis dieses Versuches ergibt sich wieder, daß keineswegs die Drucke der freien Kieselsäure beobachtet werden, sondern reproduzierbar erheblich niedere, die auch bei den höheren Temperaturen noch eindeutig hinter denen der Einwirkung von

en die  
verlor.  
5541 gessung  
nd die  
viertel  
emisch  
ponat.  
%igem  
urve  $f_1$ ,  
nicht  
urve  $f$ rever-  
ch das  
stark,  
eriges

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  auf den ternären Karbonatmischkristall zurückbleiben. Der Umsatz erfolgt demnach sofort zum Metasilikat.

**$\text{Li}_2\text{O}-7\text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$**

Die Herstellung der Ausgangsprobe entsprach der Herstellung des  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$ . 1,4776 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 8,408 g  $\text{SiO}_2$  wurden wieder zunächst 20 Stunden bei niedriger Temperatur, 760°, erhitzt, um alle Kohlensäure auszutreiben. Dann, unter 5 maligem Verreiben 120 Stunden bei 1100° getempert. Das starke Zusammenbacken der Substanz nimmt im Verlauf dieser Behandlung wiederum stark ab. Zur Druckmessung wurden 0,9006 g  $\text{Li}_2\text{O}-7\text{SiO}_2$ , mit 0,7288 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Molverhältnis 1 : 5) innigst vermischt, verwandt. Die mit steigender Temperatur beobachteten Drucke geben die folgende Tabelle und die ausgefüllten Dreiecke der Fig. 1.

Tabelle 4

$t^{\circ}$	$p$ mm	Einstell- zeit Std.	Davon Konstanz Std.	Bemerkungen
200	6	25	—	
347	27	72	24	
417	65	72	24	
473	260	212	30	Lockere Substanz neu verrieben, 234 mm $\text{CO}_2$ vorgelegt.
495	564	168	24	

Diese Drucke entsprechen also genau denen der Einwirkung von Quarz auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Wenn nun bei den Proben  $\text{Li}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}-5\text{SiO}_2$  diese Drucke des freien Quarzes nicht beobachtet werden, so ist das nicht darauf zurückzuführen, daß in diesen Proben die Menge der freien Kieselsäure zu gering ist, denn  $\text{Li}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$  enthält 30%,  $\text{Li}_2\text{O}-5\text{SiO}_2$  54,5% freie  $\text{SiO}_2$ . Dementsprechend fanden wir auch bei der Einwirkung von  $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ , das im entglasten Zustand als ein Gemenge von  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  sich darstellt, auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bis zum erforderlichen Umsetzungsgrad die Drucke der Einwirkung des Quarzes auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Über diese Versuche wird in einer späteren Arbeit berichtet werden. Sobald also freie  $\text{SiO}_2$  vorhanden ist, werden auch die zugehörigen Reaktionsdrucke beobachtet<sup>1)</sup>. Ist das, wie

<sup>1)</sup> Die  $\text{SiO}_2$ -reicherer Proben könnten nach der Vorbehandlung auch aus Disilikat und Tridymit bestehen, wenn beim Abkühlen die Umwandlung Tridymit-Quarz unterblieben ist. Nun ist über die Reaktionsdrucke Tridymit mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nichts bekannt. Theoretisch steht jedoch zu erwarten, daß diese, wenn auch nicht erheblich, so doch größer sein müssen, als die der Einwirkung von Quarz auf

beim  $\text{Li}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}-5\text{SiO}_2$  nicht der Fall, so muß eine Polysilikatbildung eingetreten sein. Aus den Versuchen folgt, daß diesem Polysilikat etwa die Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$  zukommt. Demnach entsprechen auch die am  $\text{Li}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ , als einem Gemenge von  $2\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$ , bis zu einem Karbonatumsatz von etwa 35% beobachteten Reaktionsdrucke der Einwirkung von Disilikat auf Karbonat.

Daß die Verbindung  $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$  im Zustandsdiagramm von KRACEK nicht auftritt, ist vielleicht dadurch begründet, daß sie primär aus den Schmelzen des  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Systems nicht kristallisiert, sondern erst durch langes Temperiern bei den fraglichen Temperaturen sich ausbildet.

#### Das $p-t$ -Diagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$

Die vorstehenden Versuche gestatten nun in Verbindung mit den schon veröffentlichten Ergebnissen früherer Untersuchungen<sup>1)</sup>

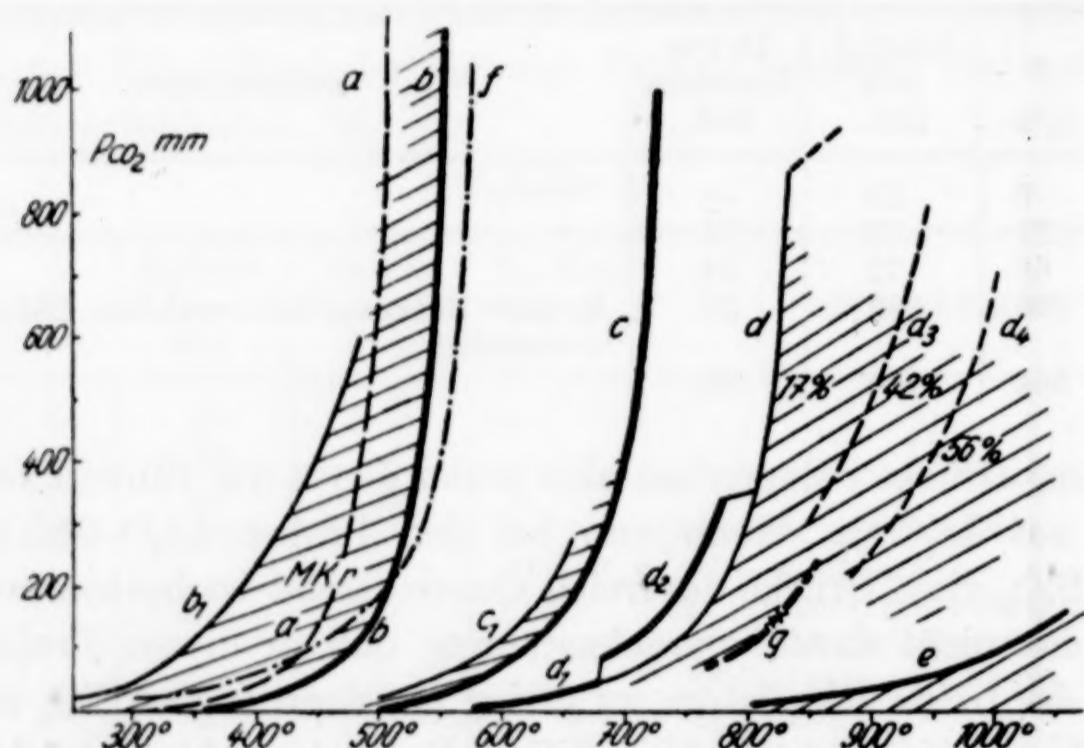


Fig. 2

das vollständige  $p-t$ -Diagramm des Systems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ , wie es in der Fig. 2 wiedergegeben ist, zu zeichnen. Die Einwirkung von

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , da die Umwandlungswärme von Quarz in Tridymit negativ und kleiner als die von Quarz in Cristobalit sein muß, für die Werte von  $-2,2$  und  $-1,7$  kcal/Mol gemessen sind. Ferner ist auch nicht einzusehen, warum (bei gleicher Behandlung) beim  $\text{Li}_2\text{O}-5\text{SiO}_2$  restlos alle freie  $\text{SiO}_2$  in Tridymit übergegangen ist, während das beim  $\text{Li}_2\text{O}-7\text{SiO}_2$  nicht der Fall ist, wo wieder deutlich die Reaktionsdrucke des Quarzes ( $\text{SiO}_2$ ) nachzuweisen sind.

<sup>1)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 25; Festschrift der T. H. Breslau 1935, S. 296ff.

Poly-  
diesem-  
nnach-  
 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$   
hteten-  
RACEK  
r aus-  
ndern-  
sich-  
z mit-  
gen<sup>1)</sup>)

$\text{SiO}_2$  (Quarz) auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  führt zum Metasilikat. Die zugehörigen Gleichgewichtsdrucke gibt die Kurve *a*. Es handelt sich jedoch hier nur um ein instabiles Gleichgewicht, denn der inverse Prozeß, die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme durch das Metasilikat kommt bei anderen Drucken, denen der Kurve *b*, zum Stillstand. Diese Kurve *b* gibt die Gleichgewichtsdrucke der Umsetzung eines an  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  gesättigten ternären Karbonatmischkristalls mit  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  nach  $[\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{CO}_3]_{(\text{tern. MKr.})} \rightleftharpoons 2[\text{Li}_2\text{SiO}_3] + (\text{CO}_2)$ . Das Gebiet der Mischkristallbildung bei der Einwirkung von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nach  $[\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{CO}_3] \rightleftharpoons (\text{ternärer Mischkristall}) + (\text{CO}_2)$  wird durch die beiden Kurven *b*<sub>1</sub> und *b* eingeschlossen. Die Sättigung des dabei entstehenden binären Mischkristalls  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  an  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  wird bei Umsetzungen im molaren Mischungsverhältnis 1:1 bei etwa 0,1  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  erreicht; beim Mischungsverhältnis 1:2 bleibt das System, da jetzt mit steigendem Umsatz der ternäre Mischkristall an  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ungesättigt wird, auch bei weiterer  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Bildung bivariant.

Da eine Disilikatbildung bei der Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nur in dem engen Gebiet zwischen den Kurven *a* und *b* durch Einwanderung von  $\text{SiO}_2$  in  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  möglich ist, so wird sie praktisch unterbleiben, da bei diesen Temperaturen die Geschwindigkeit dieser Einwanderung sehr gering ist.

Disilikat selbst reagiert nicht mehr mit  $\text{CO}_2$ . Damit liegen weitere stabile Gleichgewichte auf der  $\text{SiO}_2$ -reicherem Seite des Systems nicht mehr vor. Jedoch muß aus den an Gemischen  $\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$  ( $x = 3-7$ ) beobachteten Drucken geschlossen werden, daß bei längerem Tempern solcher Gemische bei etwa 1100° sich eine neue Verbindung  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$  ausbildet, deren Umsetzung mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nach  $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11} + 4\text{Li}_2\text{CO}_3 = 5\text{Li}_2\text{SiO}_3 + 4\text{CO}_2$  ebenfalls zu einem instabilen Gleichgewicht führt, da die Umsetzungsdrucke, Kurve *f*, unterhalb denen der Einwirkung von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (tern. MKr.), Kurve *b*, liegen.

Das erste Gleichgewicht, dessen Einstellung unter Mitwirkung gesättigter Schmelzen erfolgt, ist das der Orthosilikatbildung nach  $[\text{Li}_2\text{SiO}_3] + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons [\text{Li}_2\text{SiO}_4] + (\text{CO}_2)$ , Kurve *c*. Die Sättigung der Schmelzphase ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) an  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  ist schon nach geringen Umsätzen (etwa 5%) erreicht, so daß der bivariate Teil der Reaktion nur in einem engen Gebiet (zwischen den Kurven *c*<sub>1</sub> und *c*) auftritt.

Bei noch höheren Temperaturen erfolgt dann die Umsetzung des Orthosilikates mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , wobei außer doppelt gesättigten Schmelzen (Kurve *d*<sub>2</sub>) noch einfach gesättigte Schmelzen (Kurve *d*, *d*<sub>3</sub>, *d*<sub>4</sub>) und ungesättigte Schmelzen mitwirken. Im letzteren Falle

ändern sich die einmal vorhandenen  $\text{CO}_2$ -Drucke mit steigender Temperatur kaum. Angaben über die einzelnen Konzentrationsgrenzen dieser Gleichgewichte finden sich bei den jeweiligen Versuchen<sup>1)</sup>. Der Kurve  $d_1$  entspricht das monovariante Gleichgewicht  $[\text{Li}_2\text{CO}_3] + [\text{Li}_4\text{SiO}_4] \rightleftharpoons [\text{Li}_6\text{SiO}_5] + (\text{CO}_2)$ , der Kurve  $d_2$  das ebenfalls monovariante Gleichgewicht  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + [\text{Li}_4\text{SiO}_4] \rightleftharpoons [\text{Li}_6\text{SiO}_5] + (\text{CO}_2)$ , während der bivariate Teil der Reaktion, bei dem nur Sättigung an  $\text{Li}_6\text{SiO}_5$  vorliegt, durch die Drucke der Kurven und durch das Gebiet zwischen den Kurven  $d$ ,  $d_3$  und  $d_4$  wiedergegeben wird<sup>1)</sup>. Bringt man  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im Molverhältnis 1 : 2 zur Reaktion, so konnten bei 820—825° nach Einstellung von Drucken, die mit steigendem Umsatz von den Werten der Kurve  $d$  bis zu denen der Kurve  $g$  absinken, nach etwas mehr als 50%igem Karbonatumsatz reproduzierbare Drucke der Kurve  $g$  beobachtet werden, die nur dem Gleichgewicht  $[\text{Li}_6\text{SiO}_5] + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons [\text{Li}_8\text{SiO}_6] + (\text{CO}_2)$  zugeordnet sein können.

Die Kurve  $e$  gibt die Dissoziationsdrucke des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , die, da sich das gebildete  $\text{Li}_2\text{O}$  im geschmolzenen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  löst, ebenfalls mit steigendem Umsatz absinken.

#### Die Einwirkung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Zur Verwendung gelangte ein uns freundlicherweise von den Lautawerken zur Verfügung gestelltes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit nur folgenden geringen Verunreinigungen: 0,04%  $\text{SiO}_2$ , 0,04%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das nach den Herstellungsbedingungen wohl als  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  angesprochen werden dürfte. Zu den Versuchen wurden beide Ausgangsmaterialien in kalziniertem Zustand fein verrieben und innigst gemischt, in verschiedenen molaren Mischungsverhältnissen in ein Kupfereinlegerohr eingewogen. Versuchsapparatur und Methodik war die gleiche, wie bei unseren Versuchen über die Einwirkung von Silikaten auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

#### Molares Mischungsverhältnis $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ 1:1

Eine Reaktion zwischen den beiden Stoffen in festem Zustand macht sich etwa ab 450° bemerkbar. Die sich dann bei den einzelnen Temperaturen mit der Zeit einstellenden konstanten Enddrucke gibt die Tabelle 5. Die Druckzeitkurven sind von entsprechendem Verlauf wie bei der Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , auf ihre Wiedergabe kann deshalb verzichtet werden. Die Einstellungszeiten der konstanten Enddrucke sind auch etwa gleicher Größenordnung, außer bei den

<sup>1)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Festschrift der T. H. Breslau 1935, S. 303ff.

höheren Drucken, die zu ihrer Einstellung trotz erneuten Verreibens längere Zeiten (500 Stunden) bedürfen. Bei Temperaturerniedrigung tritt ein Druckrückgang innerhalb der überprüften Zeit (24 bis 48 Stunden) nicht auf.

Tabelle 5 ( $0,51 \text{ g Al}_2\text{O}_3 + 0,370 \text{ g Li}_2\text{CO}_3$ )

$t^\circ$	$p$ mm	Einstell- zeit Std.	Davon Konstanz Std.	Bemerkungen
330	9	5	—	
365	9	2	2	
605	450	32	—	Druck abgezogen, $20,2 \text{ cm}^3$ , $0^\circ/760 \text{ mm} = 18,5\%$ Karbonatumsatz.
575	399	504	24	
465	386	26	—	Druck abgezogen = etwa $15\%$ Umsatz. Substanz neu verrieben.
433	39	28	10	
513	82	192	24	Substanz neu verrieben, $100 \text{ mm CO}_2$ vor- gelegt.
555	204	192	24	
620	995	528	48	Druck abgezogen, $44,8 \text{ cm}^3 = 40\%$ Karbonat- umsatz
565	166	120	24	Druck abgezogen, etwa $7\%$ Umsatz. Sub- stanz verrieben.
575	148	120	24	
620	750	680	144	

Die Drucke finden sich als Kreuze in Fig. 3 eingezeichnet. Der bei  $605^\circ$  mit 450 mm in 32 Stunden beobachtete Druck dürfte noch

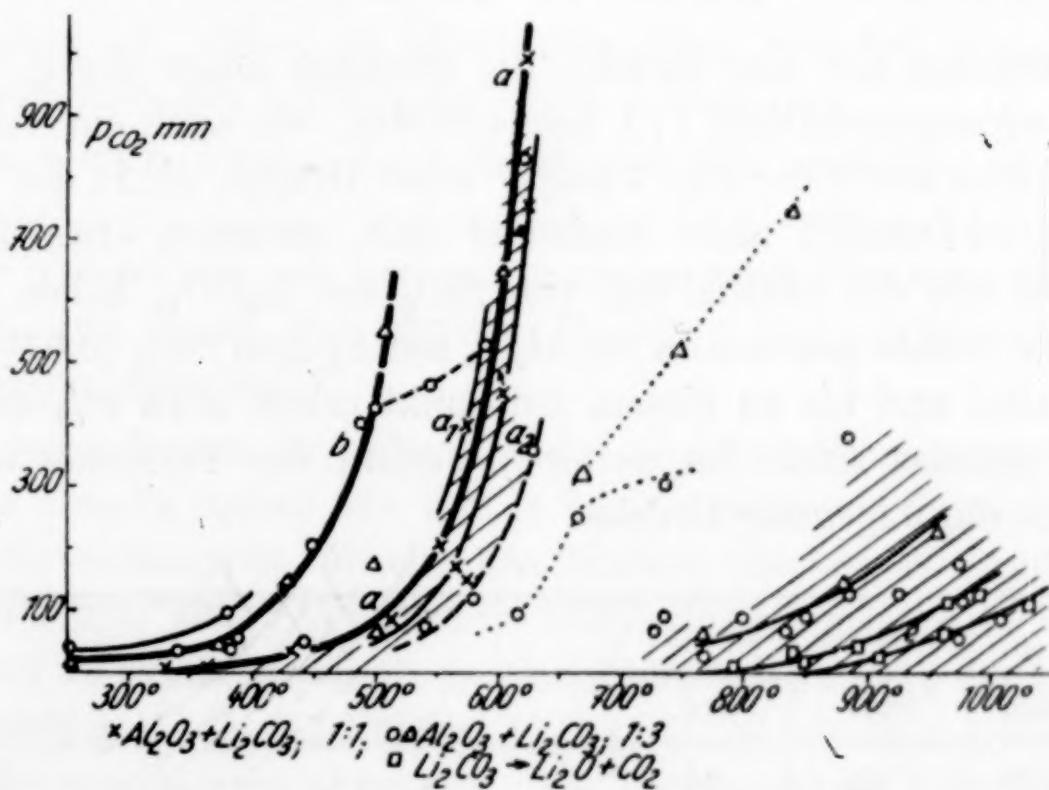


Fig. 3

nicht ganz eingestellt sein. Wie aus der Fig. 3 hervorgeht, sind die Drucke mit steigendem Umsatz nicht ganz reproduzierbar, sondern

sinken mit zunehmender Aluminatmenge etwas ab, trotzdem durch öfteres Verreiben für frische Oberflächen gesorgt war. Für 33 bis 75%igen Abbau gibt die Kurve *a* die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsdrucke wieder. Bei geringerem, bzw. höherem Umsatz liegen die Drucke etwas oberhalb, bzw. unterhalb dieser Kurve (Kurven *a*<sub>1</sub>, *a*<sub>2</sub>). Zu Beginn und Ende dieses Umsatzes müssen also in gewissem Umfange sich feste Lösungen bilden. Die Umsetzung erfolgt, wie auch der Verlauf der nächsten Versuche beweist, zum Metaaluminat.

**Molares Mischungsverhältnis  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3:1**

Eingewogen wurden 0,3365 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,738 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Mit steigender Temperatur ergeben sich folgende Druckeinstellungen.

Tabelle 6 (vgl. die Kreise Fig. 3)

<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>p</i> mm	Einstell- zeit Std.	Davon Konstanz Std.	Bemerkungen
255	38	24	—	Druck abgezogen.
380	93	20	—	Druck abgezogen.
380	37	28	7	Druck abgezogen.
385	43	96	24	
450	198	240	24	
255	186	26	16	Druck abgezogen, Substanz neu verrieben.
490	403	196	48	
500	423	56	29	Druck abgezogen, erneut verrieben.

Es ergeben sich also Drucke, die erheblich höher liegen, als die beim Mischungsverhältnis 1:1 beobachteten, wie auch ein Vergleich der Kurven *a* und *b* der Fig. 3 zeigt. Diese Drucke, die in der kurzen Zeit von 24 Stunden nicht reversibel sind, erreichen etwa dieselbe Höhe, wie die der Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , haben jedoch mit diesen nichts gemein, da im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur Spuren  $\text{SiO}_2$  (0,04%) vorhanden sind und bis zu diesem Zeitpunkt schon etwa 9% des Karbonates zersetzt sind. Im weiteren Verlauf des Versuches ergeben sich dann die folgenden Drucke:

<i>t</i> <sup>o</sup>	<i>p</i> mm	Einstell- zeit Std.	Davon Konstanz Std.	Bemerkungen
545	463	48	24	
590	532	168	24	Substanz neu verrieben, 680 mm $\text{CO}_2$ vor- gelegt.
620	835	360	48	
600	825	440	436	Druck abgezogen.
630	368	528	48	Substanz neu verrieben.

Der  $\text{CO}_2$ -Abbau beträgt nun etwa 18%. Die Drucke entsprechen jetzt denen der Kurve *a*, Fig. 3. Wie die Rückwärtseinstellung bei  $600^\circ$  erweist, sind sie auch innerhalb längerer Zeiten (440 Stunden) nicht reversibel. Bei weiter steigender Temperatur bleiben die nun beobachteten Drucke erheblich hinter den *a*-Kurven der Fig. 3 zurück. Bei  $700-730^\circ$  tritt ein starkes Zusammenbacken der Substanz ein, die auf das Auftreten eutektischer Schmelzen schließen läßt. Die Drucke sind nicht mehr reproduzierbar, das System ist divariant. Oberhalb  $750^\circ$  stellen sich dann die Drucke rasch ein und sind reversibel.

$t^\circ$	$p$ mm	Einstellzeit Std.	Davon Konstanz Std.	Bemerkungen
765	31	40	24	
850	87	48	24	
835	75	48	24	
925	130	72	48	
975	175	22	19	Druck abgezogen.
975	120	6	4	Druck abgezogen.
975	60	1	1	
1010	89	17	2	
910	28	1	—	

Diese Drucke liegen zwar zuerst noch etwas höher, als die Dissoziationsdrucke des reinen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Kurve *e*, Fig. 3. Nach nochmaligem  $\text{CO}_2$ -Entzug ist jedoch die Übereinstimmung mit den reinen Dissoziationsdrucken des Lithiumkarbonats vorhanden.

Aus diesem Versuch folgt daher, daß sich, nachdem ein Umsatz nach  $[\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{Li}_2\text{CO}_3] \rightarrow [\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4] + (\text{CO}_2)$  erfolgt ist, mit steigender Temperatur ein weiteres monovariantes Gleichgewicht nicht einstellt, und damit eine weitere Bildung  $\text{Li}_2\text{O}$ -reicherer Verbindungen unterbleibt.

Dagegen deuten die anfänglich bei niederen Temperaturen beobachteten Drucke darauf hin, daß in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -reicherem Gemischen entweder die anfängliche Mischkristallbildung stärker in Erscheinung tritt, oder sich eine  $\text{Li}_2\text{O}$ -reichere Verbindung bildet. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, wurde in einem zweiten Versuch ein Gemisch von 0,3365 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0,7388 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1:3) in der Manometerapparatur quantitativ abgebaut. Die beobachteten Werte gibt die folgende Tabelle 7.

Diese Druckwerte sind als Dreiecke in der Fig. 3 eingezeichnet. Bis zu einem Karbonatumsatz von 7,8% werden wieder die Drucke

Tabelle 7

$t^{\circ}$	$p$ mm	Einstell- zeit Std.	Davon Konstanz Std.	Bemerkungen
210	18	19	16	
250	24	8	5	
375	44	41	24	
430	148	168	24	
510	559	120	24	Druck abgezogen, $17,5 \text{ cm}^3 = 7,83\%$ Karbonatumsatz.
510	130	72	—	Druck abgezogen, $4,5 \text{ cm}^3 = 1,81\%$ Umsatz. Substanz, lockeres Pulver, verrieben.
500	176	192	22	Druck abgezogen, $8,13 \text{ cm}^3 = 3,63\%$ Umsatz, Substanz, lockeres Pulver, verrieben.
500	60	40	24	
620	715	456	72	Druck abgezogen, $36,4 \text{ cm}^3 = 16,2\%$ Umsatz, lockere Substanz, erneut verrieben.
605	650	244	48	Druck abgezogen, $25,1 \text{ cm}^3 = 11,4\%$ Umsatz, lockere Substanz, erneut verrieben.
670	325	192	72	
750	530	24	3	
840	750	120	72	Druck abgezogen, $14,9 \text{ cm}^3 = 6,7\%$ Umsatz, Substanz geschmolzen.
760	60	120	24	
880	142	72	18	
960	235	49	20	

der Kurve *b* beobachtet, die somit also reproduzierbar ist. Bei weiterem  $\text{CO}_2$ -Abbau bei  $500-510^{\circ}$  sinken die Drucke jedoch auf die Werte der Kurve *a* ab, die dann bis zu einem Gesamt- $\text{CO}_2$ -Abbau von  $41\%$  reproduzierbar bleiben. Dieser Befund könnte die Deutung nahelegen, daß sich das zuerst gebildete  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  in fester Lösung von dem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aufgenommen wird, bis bei  $500^{\circ}$  nach  $13,3\%$ igem Umsatz der gesättigte Karbonatmischkristall sich gebildet hat, der dann bei weiterem Umsatz die Drucke der Kurve *a* liefert. Träfe diese Deutung zu, so müßten jedoch nach  $33\%$ igem Karbonatumsatz die Drucke der Kurve *a* nicht mehr reproduzierbar sein. Dies ist aber erst ab  $41\%$  Karbonatumsatz der Fall, d. h. der erste Umsatz von  $8\%$  und damit die zugehörigen höheren Drucke können nicht zu einer  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung führen, sondern müssen einer anderen Umsetzung zugeordnet sein, die die Bildung einer neuen Verbindung, am nächstliegendsten erscheint hier die des Orthoaluminates  $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , einschließt. Diese Orthoaluminatbildung würde bei Temperaturen unter  $500^{\circ}$  und bei  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Überschuß rein statistisch begründet sein. Infolge seiner geringeren Zerfallsgeschwindigkeit würde dann das Orthoaluminat im Temperaturbereich  $500-600^{\circ}$  beständig bleiben, und so keine Rückbindung von  $\text{CO}_2$  veranlassen.

### Das $p$ - $t$ -Diagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2$

Bei tieferen Temperaturen können also bei der Einwirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  folgende beiden Reaktionen nebeneinander vorliegen.

1.  $[\text{Li}_2\text{CO}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3] \rightarrow [\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + (\text{CO}_2)$ ,
2.  $3[\text{Li}_2\text{CO}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3] \rightarrow [3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + 3(\text{CO}_2)$ .

Die zugehörigen Drucke geben die Kurven *a* und *b* der Fig. 3.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{LiAlO}_2$  vermögen gegenseitig miteinander im geringen Maße feste Lösungen zu bilden. Das bivariate Gebiet der Reaktion 1, begrenzt durch die Kurven *a*<sub>1</sub> und *a*<sub>2</sub>, ist in der Figur schraffiert eingezeichnet. Da die Drucke auch in längeren Zeiten nicht reversibel sind, so ist es nach den Erfahrungen im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  fraglich, ob eine von den beiden Reaktionen einem stabilen Gleichgewicht entspricht.

Oberhalb 750° wird das System bivariant durch das Auftreten einfach an  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  gesättigter Schmelzen, bis bei weiterem Abbau die Dissoziationsdrucke des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erreicht werden (Kurve *e*).

### Thermochemie der Reaktionen

**Disilikatbildung.** In der Fig. 4 sind die Logarithmen der bei der Einwirkung von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  auf den ternären Karbonatmischkristall,

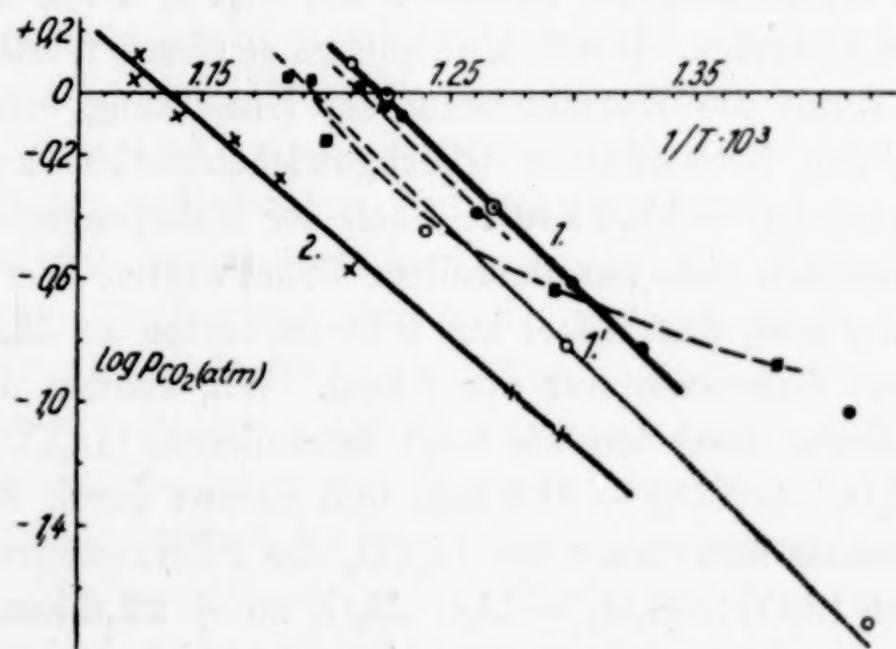


Fig. 4

von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und von  $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$  auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , beobachteten Drucke in Abhängigkeit von  $1/T$  aufgetragen. Bis auf die am Pentasilikat beobachteten Drucke lassen sie sich Geraden (1, 1') zuordnen, deren Neigungswinkel konstant ist und somit für den Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtsdrucke (zwischen 720 und 825° absolut) der Reaktion  $[\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + [\text{Li}_2\text{CO}_3]_{(\text{tern. MKr.})} \rightleftharpoons 2[\text{Li}_2\text{SiO}_3] + (\text{CO}_2)$  den Wert 7,8 liefern.

Dem entspricht eine Wärmetönung von **— 35,8 kcal**, während nach der Näherungsformel von NERNST

$$Q = (-\log p_{\text{CO}_2} + 1,75 \log T + 3,2) \cdot 4,575 T$$

aus denselben Druckwerten sich Werte zwischen 31,1 und 32,2 kcal errechnen, das Mittel aus 13 Druckwerten zu **31,4 kcal**. Die Werte differieren um 4 kcal, und zwar ergibt sich diesmal zum ersten Male aus dem Temperaturkoeffizienten der höhere Wert.

Für die Metasilikatbildung nach  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$  war früher<sup>1)</sup> aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtsdrucke eine Wärmetönung von **— 26,2 kcal** berechnet, nach NERNST **— 29,2 kcal**, daraus ergeben sich für die Metasilikatbildung aus den Oxyden die Werte **+ 28,0** und **+ 25,0 kcal**. Unter der Annahme, daß man die Mischkristallbildung unberücksichtigt lassen kann<sup>2)</sup>, ergibt sich dann für das Disilikat aus den Oxyden eine Bildungswärme von **37,6 kcal** bzw. **27,2 kcal**. Der Größenunterschied ergibt sich daraus, daß im erstenen Falle die Wärmetönung der Reaktion  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  sich zu **+ 9,6 kcal**, im zweitenen Falle zu nur **+ 2,2 kcal** errechnet.

**Aluminatbildung.** Trägt man die Logarithmen der beobachteten Drucke, die der Kurve *a*, Fig. 3, folgen, in Abhängigkeit von  $1/T$  auf, so erhält man die Gerade 2 der Fig. 4, deren Temperaturkoeffizient 6,9 beträgt. Durch Multiplikation dieses Wertes mit 4,575 ergibt sich somit die Wärmetönung der Umsetzung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aus den beobachteten Gleichgewichtsdrucken zwischen 786 und 893° abs. zu **— 31,6 kcal**. Nach der Näherungsgleichung von NERNST errechnen sich aus denselben Druckwerten Werte zwischen 33,2 und 34,4 kcal, das Mittel aus 9 Druckwerten zu **33,5 kcal**. Die beiden Werte differieren nur um 2 kcal. Wir können demnach die thermochemische Reaktion wie folgt formulieren:  $[\text{Li}_2\text{CO}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3] = [\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + (\text{CO}_2) - 31,6 \text{ kcal}$  und daraus durch Kombination mit der Dissoziationswärme des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  die Bildungswärme des Aluminates nach  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  zu **+ 22,6 kcal** ermitteln.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

<sup>1)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 26.

<sup>2)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 274.

**Breslau, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule und Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1935.

## Zur Kenntnis der Kristallisation von Schmelzen. III.

Von JULIUS MEYER und WILLY PFAFF

Mit 3 Figuren im Text

Die Kristallisation unterkühlter Schmelzen und übersättigter Lösungen hängt vor allem von zwei Faktoren ab: von der Anwesenheit und Zahl der Kristallisationskeime Kr.K., und von der Kristallisationsgeschwindigkeit Kr.G., mit der diese Keime dann in ihren Lösungen und Schmelzen weiterwachsen. In den vorhergehenden Untersuchungen<sup>1)</sup> war es uns möglich gewesen, die Zahl der Kr.K. durch geeignete Filtration zu verringern oder auch ganz zu beseitigen. Bei einer größeren Anzahl von organischen Substanzen war uns dies so weitgehend gelungen, daß wir Schmelzen darstellen konnten, die trotz sehr starker Unterkühlung seit 2 Jahren flüssig geblieben sind. Die damals von uns untersuchten organischen Stoffe waren günstigerweise durch eine sehr kleine Kr.G. ausgezeichnet, so daß es uns möglich war, die vorhandenen Kr.K. auch aus schwach unterkühlten Schmelzen noch durch Filtration zu entfernen.

Eine Flüssigkeit, die allen weitergehenden Unterkühlungsversuchen bisher auffallenden Widerstand geboten hat, ist nun das Wasser; und wir haben auch hier versucht, die Kristallisation des Wassers durch Entfernung der Kr.K. zu verhindern. Dem steht jedoch bisher die große Kr.G. des Wassers entgegen.

In jüngster Zeit haben sich G. TAMMANN und A. BÜCHNER<sup>2)</sup> mit der Unterkühlungsfähigkeit des Wassers beschäftigt, und haben vor allem die Veränderlichkeit der Kr.G. durch Anwesenheit anderer Stoffe untersucht. Wegen der sehr großen Kr.G. des Wassers, die bis zu 10 m/Min. beträgt, war es bisher kaum möglich, die Kr.K. des Wassers zu zählen, wie es G. TAMMANN und seinen Mitarbeitern in früheren Untersuchungen hauptsächlich bei organischen Stoffen gelungen war.

Wir haben nun versucht, die Anzahl der Kr.K. zu verringern und zu beseitigen, um so vielleicht die Kristallisation bei der Unter-

<sup>1)</sup> JUL. MEYER u. W. PFAFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934), 257; 222 (1935), 382.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN u. A. BÜCHNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 12, 371. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 224.

kühlung des Wassers zu vermeiden und um so vielleicht zu einem amorphen Glas von reinem Wasser zu kommen. Wasser läßt sich je nach seinem Reinheitsgrad leicht auf  $-5$  bis  $-10^{\circ}$  unterkühlen; aber im allgemeinen tritt auch in kleinen Wassermengen schon nach wenigen Sekunden Kristallisation ein, bevor das Wasser die Temperatur des Kältebades überhaupt erreicht hat. Bei etwa  $13^{\circ}$  Unterkühlung wurde das spontane Erstarren des Wassers von TAMMANN und BÜCHNER regelmäßig beobachtet. Es ist bekannt, daß lufthaltiges Wasser in unterkühlten Schmelzen im allgemeinen bei etwa  $2^{\circ}$  höherer Temperatur kristallisiert als ausgekochtes Wasser. Durch Hindurchblasen von Luft durch Wasser, das auf etwa  $-6$  bis  $-7^{\circ}$  unterkühlt ist, läßt sich die ganze Wassermenge augenblicklich zur Erstarrung bringen, wobei sich spontan zahllose Eisblättchen bilden<sup>1)</sup>. Die Beobachtungen TAMMANN's, daß bei gewöhnlichem Wasser schon bei kleinen Unterkühlungen das gesamte Gefäß in kürzester Zeit von federartigen Eisnadeln durchzogen wird, können wir bestätigen. Zur Auslösung der Kristallisation unterkühlter Schmelzen ist stets ein Kr.K., d. h. eine feste Phase notwendig, die aus demselben, aber auch aus einem wesensfremden Stoff bestehen kann. Von Kr.K. völlig freie Flüssigkeiten sind nicht an die üblichen Existenzgrenzen der Erstarrungstemperaturen gebunden. Zur Vervollständigung dieser Anschauung seien hier noch die Beobachtungen von DUFOUR<sup>2)</sup> erwähnt, der u. a. feststellte, daß Flüssigkeiten bis weit unter ihren Erstarrungspunkt flüssig bleiben, wenn sie nicht in Berührung mit festen Körpern sind, sondern z. B. in anderen Flüssigkeiten schweben. Eine Kugel von geschmolzenem Schwefel von 6 mm Durchmesser war noch bei  $50^{\circ}\text{C}$  in geschmolzenem Zinkchlorid schwebend flüssig, trotzdem der Erstarrungspunkt des Schwefels bei ungefähr  $112^{\circ}$  liegt. Ebenso konnten Wasserkugeln in einem Gemisch von Mandelöl und Chloroform ohne zu erstarren auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt werden. Nach den Beobachtungen von A. WEGENER scheinen sich kleinere Nebeltröpfchen im Grönlandnebel bis auf  $-30^{\circ}$  unterkühlen zu lassen. Bei diesen Erscheinungen dürfte wohl der geringe Tröpfchendurchmesser nicht ohne Bedeutung sein.

Aus allen diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß auch die Kristallisation des Wassers durch feste Fremdkörper, die die Rolle von Kr.K. spielen, eingeleitet wird. Nach den Untersuchungen von

<sup>1)</sup> MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik III (1907), 453.

<sup>2)</sup> DUFOUR, ebenda.

A. T. LILIENTHAL<sup>1)</sup> beträgt die größte bisher beobachtete Unterkühlung des flüssigen Wassers  $21,5^{\circ}$ .

Durch sorgfältiges Entfernen der festen Fremdkörper und der Kr.K. müßte es demnach ebenso wie bei den früher untersuchten organischen Stoffen auch beim Wasser trotz seiner sehr großen Kr.G. möglich sein, die Unterkühlungstemperatur noch weiter herabzusetzen. Ferner müßte es bei genügender Verringerung der Zahl der Kr.K. möglich sein, Eis-Einkristalle zu züchten, während bisher das flüssige Wasser meistens zu einer regellos verfilzten Eismasse erstarrt. Wegen der großen Lösungsfähigkeit des Wassers bietet die Beseitigung der Kr.K. indessen besondere Schwierigkeiten. Außerdem scheint eine ungewöhnlich große Anzahl von festen Stoffen als Kristallkeim wirken zu können, so daß nicht nur das Material der Apparaturen, sondern auch der Staub der Luft usw. die Unterkühlung auslösen. Wenn auch anzunehmen ist, daß aufgelöste Stoffe vor allem in Ionenform die Kristallisation nicht einleiten, so ist immerhin zu berücksichtigen, daß durch das Herauslösen des betr. Stoffes durch das Wasser in den Materialwandungen poröse und rauhe Stellen entstehen, die dann Keimwirkung haben können. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch die Beschaffenheit der verwendeten Gläser bei den Unterkühlungsversuchen des Wassers von Bedeutung ist. Alkalireiche Gläser werden für die Keimbildung günstiger sein, als alkaliarme Gläser, deren Oberfläche nicht oder kaum angegriffen wird. Die Frage nach dem Einfluß des Glasmaterials konnten wir durch einige Versuche mit frisch destilliertem Wasser in Probierröhrchen von 5 bis 6 cm Länge und 0,4 bis 0,6 cm Durchmesser, die aus verschiedenen Glassorten bestanden, klären. Das Wasser wurde unmittelbar in die mit abs. Alkohol und Äther gesäuberten Probiergläser destilliert, worauf die Röhrchen sofort zugeschmolzen wurden. Dann wurden die Röhrchen ruhig und vorsichtig in ein durchsichtiges Dewargefäß gebracht, in dem sich eine Kältemischung von  $-15^{\circ}$  befand.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

Glasart	Anzahl der Röhrchen	Unterkühlt auf $^{\circ}\text{C}$	Anzahl der nach 10 Minuten erstarrten Röhrchen
Gewöhnliches Glas . . .	5	$-15$	4
Jenenser Glas . . . .	5	$-15$	3
Supremax-Glas . . . .	5	$-15$	2

<sup>1)</sup> A. T. LILIENTHAL, Wiadomosci Instytutu Metalurgji i. Metaloznawstwa 1934, 26.

Die Werte ließen sich bei wiederholten Versuchen gut reproduzieren und zeigen, daß das Glasmaterial um so weniger Kr.K. liefert, je besser es ist und je weniger es vom Wasser angegriffen wird.

Um nachzuweisen, daß auch die Vorbehandlung und der Reinheitsgrad des Wassers einen entscheidenden Einfluß auf die Unterkühlungsfähigkeit ausüben, wurden mehrere sorgfältig mit Wasser dampf ausgeblasene Probiergläschchen derselben Glasart mit verschieden vorbehandeltem Wasser beschickt und im Dewargefäß auf bestimmte Temperatur unterkühlt, worauf nach bestimmten Minuten die Anzahl der kristallisierten Röhrchen gezählt wurde. Es wurde gewöhnliches destilliertes Wasser aus dem üblichen Vorratsgefäß benutzt, ferner wurde destilliertes Wasser in die Versuchsröhrchen unter möglichstem Ausschluß der Außenluft frisch hineindestilliert und schließlich wurde Wasser durch ein Jenenser Frittenfilter F 4 hindurchfiltriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2

Anzahl der Röhrchen	Unterkühlt auf ${}^{\circ}\text{C}$	Anzahl der krist. Röhrchen bei			Nach Minuten
		gew. Wasser	dest. Wasser	filt. Wasser	
5	— 13	5	1	1	1
5	— 13	5	3	3	2
5	— 13	5	3	3	3
5	— 13	5	3	3	4—7
5	— 13	5	4	3	8
5	— 13	5	4	3	20
5	— 13	5	4	3	25
5	— 16	5	4	2	1
5	— 16	5	4	3	2
5	— 16	5	4	3	3
5	— 16	5	4	3	4
5	— 16	5	4	3	5
5	— 10	4	1	0	1
5	— 10	5	1	1	2
5	— 10	5	1	1	3
5	— 10	5	1	1	4
5	— 10	5	1	1	5
5	— 10	5	1	1	6
5	— 10	5	2	1	7
5	— 10	5	2	1	8

Aus den Versuchen ist ersichtlich, daß die Anzahl der Kristallisationen mit dem Reinheitsgrad des Wassers abnimmt. Bei allen verwendeten Glasgefäßen ist natürlich immer darauf zu achten, daß nicht etwa Impfkeime in Form von rauhen, durch Verletzung usw. entstandenen Stellen in der Apparatur vorhanden sind, sondern daß

die Innenfläche glatt und unversehrt ist. Nach diesen Versuchen hat es den Anschein, daß die Entfernung wenigstens der größeren Fremdkörper möglich ist und daß so die Unterkühlungsfähigkeit des Wassers noch weiter herabgesetzt werden kann.

Der Porendurchmesser der von uns schon früher benutzten Jenenser Glasfritten scheint für die Kr.K. des Wassers zu groß zu sein, so daß eine vollkommene Entfernung dieser Keime durch diese Filtration sich als nicht möglich erwies. Wir machten daher Versuche, die Poren durch Eintragen von Kollodium zu verkleinern, erreichten aber auch so nicht das gewünschte Ergebnis. Daher versuchten wir die Entfernung der Kr.K. mittels Filtration durch Kollodiumsäckchen, wie sie in ähnlicher Form schon häufig benutzt worden sind. Die Herstellung und die Eigenschaften solcher Kollodiumsäckchen wurden eingehend von W. LINNHOFF<sup>1)</sup> untersucht. Wir stellten die verwendeten Säckchen her, indem wir käufliches Kollodium, D.A.B., nach Bedarf noch mit Alkohol und Äther verdünnten, um verschiedene Wandstärken zu erzielen. Mit dieser Lösung wurden kleine Erlenmeyerkolben oder Bechergläschen von 25 cm<sup>3</sup> Inhalt ausgeschwenkt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde dann das gebildete Säckchen mit destilliertem Wasser herausgedrückt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Kollodiumfilter nicht zu weit eintrocknen, da sie sonst zu dicht werden und schließlich kein Wasser mehr hindurchlassen. Filter, welche beim Wasserzusatz noch zu viel Alkohol und Äther enthalten, trüben sich<sup>2)</sup>. Bei unseren Versuchen stellten wir fest, daß die Filtrate der nur mit destilliertem Wasser ausgewaschenen Säckchen bei der Unterkühlung öfters ein anderes Verhalten zeigten, als die Filtrate von Säckchen, die mehrmals mit verdünnter Salzsäure durchspült worden waren. BIERMANN<sup>3)</sup> hatte ähnliche Ergebnisse bei Leitfähigkeitsbestimmungen des Wassers und führt die größere Leitfähigkeit der ersten Filtrate auf das Vorhandensein schwerlöslicher Salze zurück, die aus dem bei der Herstellung des Kollodiums benutzten Waschwasser stammen. Längeres Auswaschen mit destilliertem Wasser setzte wohl die Leitfähigkeit des Filtrates weiter herab, verminderte aber auch die Haltbarkeit der Säckchen, die infolge Bildung von Pilzkulturen bald nicht mehr zu gebrauchen waren. Die Filtration wurde, nachdem ungefähr 25 cm<sup>3</sup> destillierten Wassers durch das Säckchen hindurchgegangen waren, so ausgeführt,

<sup>1)</sup> W. LINNHOFF, Koll. Ztschr. **62** (1932), 10.

<sup>2)</sup> R. ZSIGMONDY, Lehrb. d. Kolloidchemie, S. 24.

<sup>3)</sup> H. BIERMANN, Inauguraldissertation Köln 1934.

daß das Filtrat in einem abgedeckten Becherglas unmittelbar in sorgfältig gereinigte Probierröhrchen aus Supremaxglas hineintropfte. Die Röhrchen wurden dann sofort zugeschmolzen.

Es wurde festgestellt, daß die meisten so vorbehandelten Wasserproben eine größere Unterkühlungsfähigkeit als gewöhnliches oder als übliches destilliertes Wasser aufwiesen. Die Röhrchen konnten teilweise in einer Kältemischung von  $-20^{\circ}$  ohne Schwierigkeiten flüssig gehalten werden; in einigen Fällen konnte bei genügender Ruhe die Unterkühlung bis auf  $-24^{\circ}$  durchgeführt werden. Erschütterungen und Stöße führten gewöhnlich rasch zur Kristallisation<sup>1)</sup>.

Durch Aufgießen von Öl läßt sich das Erstarren des unterkühlten Wassers verzögern<sup>2)</sup>. Auch gegen Erschütterungen werden die so behandelten Präparate unempfindlicher. Es wurde destilliertes Wasser, das durch Kollodiumfilter gegangen war, auch in Quarzröhrchen mit sauberem Paraffinöl überschichtet und in ein Dewargefäß gebracht, in dem sich eine Kältemischung aus 100 Teilen Eis, 2 Teilen Kaliumnitrat und 112 Teilen Kaliumrhodanid befand. In zwei von fünf Versuchsröhrchen gelang es mehrere Male, kleinere Wassermengen einwandfrei bei  $-32^{\circ}$ , einmal sogar bei  $-33^{\circ}$  lange flüssig zu halten. Nach einigen Tagen ließ sich eine so weitgehende Unterkühlung bei den gleichen Röhrchen nur noch in einem Falle reproduzieren. Die anderen Röhrchen erstarrten bei  $-28$  und  $-26^{\circ}$ , später bei  $-24^{\circ}$ . Auf jeden Fall konnte gezeigt werden, daß es durchaus möglich ist, bei sauberem Arbeiten reinstes Wasser tiefer als bis auf die bisher beobachtete Temperatur von  $-21^{\circ}$  zu unterkühlen. Aber auch bei diesen tiefen Temperaturen ist das Wasser noch immer dünnflüssig.

Es sei noch erwähnt, daß gewöhnliches Leitungswasser und auch nur einmal destilliertes Wasser im zugeschmolzenen Probierröhrchen fast immer trübe und milchig erstarrten, während reineres Wasser meistens vollkommen durchsichtig kristallisiert. Es röhrt dies zweifellos daher, daß sich in weniger reinem Wasser infolge der großen Anzahl von Kristallkeimen sehr viele, kleine, regellos durcheinanderliegende Eiskristalle bilden, während in reinem Wasser nur wenige und umfangreiche große Eiskristalle auftreten.

Da eine vollständige Beseitigung der Kr.K. aus dem Wasser durch Filtrieren mit Jenenser Frittenfilter und Kollodiumsäckchen nicht

<sup>1)</sup> Vgl. dazu K. SCHAUM u. F. SCHOENBECK, Ann. Phys. [4] 8 (1902), 652.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu MÜLLER-POUILLET, Lehrb. d. Physik III (1907), 453.

zu dem gewünschten Erfolge führte, so versuchten wir, das Wasser durch mehrfache Destillation unter Ausschluß der Luft und ihrer Verunreinigungen keimfrei zu machen. Die Apparatur bestand aus Jenenser Geräteglas, das ausgedämpft und sorgfältig gereinigt war. An eine Kugel von 2 cm Durchmesser, die halb mit reinstem Wasser beschickt war, waren hintereinander 5 Glasröhren von 8 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser angeschmolzen.

Die Apparatur wurde an der Wasserstrahlpumpe evakuiert und abgeschmolzen. Dann wurden die Röhren in einen Thermostaten gestellt, der mit Eis-Kochsalz beschickt war, worauf das Wasser aus der Vorratskugel allmählich in die Röhren hinüberdestillierte. Durch jeweiliges Abkühlen der einzelnen Röhren und durch Erwärmen der vorhergehenden konnte das reine Wasser bis in das fünfte Röhren hineindestilliert werden. Nachdem so alle 5 Röhren mit Wasser von steigender Reinheit beschickt waren, wurden alle 5 Röhren durch genügende Abkühlung im Thermostaten unterkühlt. Hierbei konnte deutlich festgestellt werden, daß die Unterkühlungsfähigkeit des Wassers mit der Anzahl der Destillationen, d. h. mit dem Reinheitsgrade zunahm. Während in den ersten Röhren

noch eine Kristallisation von mehreren Punkten aus zu beobachten war, waren die letzten Röhren vollkommen glasig, klar und durchsichtig erstarrt. Der Inhalt der Kugel hingegen war immer milchig und trübe. In den klaren durchsichtigen Kristallmassen liegen wahrscheinlich Einkristalle vor, die bei weiterer Unterkühlung von der Glaswand abspringen und Risse und Spalten aufweisen.

Bemerkenswert war ferner, daß sich im ersten und zweiten Röhren der Apparatur gelegentlich vollkommen klare und durchsichtige Spieße aus der Flüssigkeit heraus bildeten, die teilweise bis oben an die Glaswand heraufwuchsen. An verschiedenen solcher Gebilde waren deutlich Kristallflächen erkennbar. Oftmals konnten mehrere solcher Kristallbildungen in demselben Rohr beobachtet werden, in einem Falle wuchsen 4 derartige Eisspieße in die Gasphase hinein. Im ersten und zweiten Röhren traten diese Kristallspieße häufiger auf, nicht aber in dem letzten und vorletzten Rohre. Ihre Größe betrug etwa 1 cm Länge, in einem Falle sogar 3 cm.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man Wasser unter Ausschluß der verunreinigenden Luft durch wiederholte Destillation im

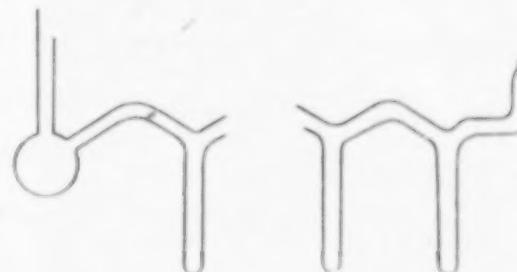


Fig. 1

Vakuum in steigendem Maße von Kr.K. befreien kann. Eine vollständige Entfernung hat sich aber auch so nicht erreichen lassen. Wir nehmen an, daß die Kr.K. in den letzten Röhrchen auf rauhe kristallinische Stellen der Glasoberfläche der Apparatur zurückzuführen sind. Es scheint uns sehr schwierig zu sein, ein Material zu finden, dessen Oberfläche so glatt und amorph hergestellt werden kann, daß nicht irgendwelche rauhen Stellen doch selbst bei reinstem keimfreiem Wasser als Kristallkeim wirken könnten. Immerhin ist es uns möglich gewesen, durch Verminderung der Anzahl der Kr.K. und durch Verwendung geeigneten Gefäßmaterials die Unterkühlung des Wassers bis auf  $-33^{\circ}$  herunterzudrücken.

#### Bildung von Eis-Einkristallen

Das Erscheinen einer Mitteilung von OSCAR BALLY „Über eine eigenartige Eiskristallbildung“<sup>1)</sup> veranlaßte uns, das Entstehen derartiger Eiskristalle im Gasraum näher zu untersuchen. Nach

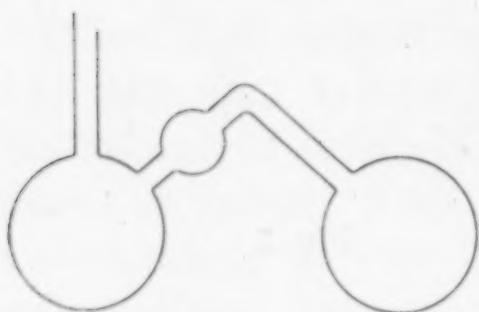


Fig. 2

unseren vorhergehenden Beobachtungen schien uns die Erklärung, wie sie für die Entstehung des BALLY'schen Eiskristalles von H. ERLENMEYER gegeben wird<sup>2)</sup>, nicht zutreffend. Hiernach sollte der Eiskristall aus der unterkühlten Lösung herauswachsen. Sehr viel wahrscheinlicher ist es aber, daß sich dieser Kristall durch Kon-

densation unterkühlten Wasserdampfes aus der Luft an einem Kr.K. an der Oberfläche des Wassers oder Eises gebildet hat.

Wir verwendeten zur Züchtung derartiger Eiskristalle die in Fig. 2 dargestellte Apparatur, die aus Jenenser Glas, aus Supremax- und Quarzglas hergestellt wurde. Die größeren Kugeln hatten einen Durchmesser von 3 bis 6 cm. Die kleinere Kugel hatte 2 cm Durchmesser und sollte das zu schnelle Destillieren und Stoßen der Flüssigkeit verhindern.

Die Kugel A wurde ungefähr bis zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllt, das Einfüllrohr mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und im Vakuum abgeschmolzen. Die Destillation erfolgte durch Erwärmen der Kugel A auf etwa  $60^{\circ}$  und durch Abkühlen der Kugel B in einer Eis-Kochsalzmischung. Die Destillation wurde unterbrochen, wenn in beiden Kugeln ungefähr die gleiche Menge Wasser vorhanden

<sup>1)</sup> O. BALLY, Helv. 18 (1935), 475.

<sup>2)</sup> H. ERLENMEYER, Helv. 13 (1930), 1006.

war. Die Kugeln wurden nun je nach Bedarf teilweise gleichzeitig und zur Weiterzüchtung eines in *B* bereits sichtbaren, aus der Oberfläche herauswachsenden Kristalls wechselseitig unterkühlt. Es konnten so vollkommen durchsichtige Kristalle mit scharfen Konturen gebildet werden, deren Größe nur von der Apparatur abhängig war. Oftmals wuchsen Kristalle, die an die Glaswand anstießen, dann nach einer anderen Richtung weiter. Häufig war es möglich, in demselben Gefäß an derselben Stelle die Kristalle zu reproduzieren, ein Zeichen, daß hier ein stabiler Kr.K. als Ausgangspunkt vorlag. Ein auf diese Weise hergestellter Eiskristall von 4—4,5 cm Länge ist in Fig. 3 wiedergegeben. Er ist ziemlich gleichmäßig gewachsen und stößt oben bereits an die Glaswandung an.

Es war nun noch die Frage zu klären, ob das Wachstum der Eiskristalle nach ERLENMEYER von unten her aus der Flüssigkeit erfolgt oder von oben her aus der Dampfphase. Da sich bei unseren Versuchen derartige Eiskristalle auch an der Wandung der ursprünglich leeren Kugel *B* bildeten, wenn diese genügend stark unterkühlt wurde, so ist damit bewiesen, daß diese Eiskristalle sich durch Condensation von unterkühltem Wasserdampf an einem Kristallkeim bilden. In diesem letzten Falle befindet sich der Kr.K. an der Oberfläche der Glaskugel und dürfte in Übereinstimmung mit unseren oben dargelegten Anschauungen eine rauhe, kristallinische Stelle der Glasoberfläche sein.

Da diese Kristalle vollständig klar und durchsichtig sind, so dürften wir es mit Einkristallen des Eises zu tun haben. Eine Untersuchung der Elastizität usw. dieser Eis-Einkristalle war uns bisher nicht möglich, da sie beim Öffnen der Glaskugeln sofort zusammenschmolzen. Aber im Anschluß an die Untersuchungen über die Bildung von Wolfram-Einkristallen aus einer Wasserstoff-Wolframhexachloridatmosphäre<sup>1)</sup> dürfte über den Charakter dieser Spieße als Eis-Einkristalle kein Zweifel herrschen.



Fig. 3

<sup>1)</sup> D.R.P. 444751.

**Versuche mit Benzol**

Um festzustellen, ob bei anderen Stoffen mit großer Kr.G. ähnliche Verhältnisse wie beim Wasser vorliegen, wurden einige Versuche mit Benzol angestellt. Käufliches reines Benzol wurde in gut gesäuberte Röhrchen eingeschmolzen und auf verschiedene Temperaturen unterkühlt. Zum Vergleich wurden Benzolproben, die einmal und die dreimal fraktioniert waren, in gleicher Weise behandelt. Es zeigte sich, daß die Unterkühlungsfähigkeit ebenso wie beim Wasser auch hier beim Benzol mit der Anzahl der Destillationen, d. h. mit steigender Reinheit, zunimmt. Während das nicht destillierte Benzol bei einer Unterkühlung auf  $-8^{\circ}$  stets sofort erstarrte, blieb eine Probe des dreimal destillierten Benzols bei dieser Temperatur noch nach 4 Min., eine zweite noch nach 5 Min. flüssig. Benzol verhält sich demnach ebenso wie das Wasser.

Unsere Versuche, auch aus Benzoldampf Einkristalle zu bekommen, haben kein zufriedenstellendes Ergebnis gehabt. In zwei Fällen konnten durchsichtige nadelförmige Gebilde von ungefähr 0,5 cm Länge über der Oberfläche des erstarrten Benzols festgestellt werden.

**Breslau,** *Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität und der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1935.

ähn.  
suche  
berste  
unter-  
drei-  
sich,  
hier  
ender  
einer  
des  
Min.,  
nach

be-  
zwei-  
fahr-  
stellt

ni-

## Die Dampfspannungen der Phosphorsäurelösungen

Von I. A. KABLUKOV und K. I. ZAGWOSDKIN

Mit 3 Figuren im Text

Die Bestimmung der Dampfspannung der Phosphorsäurelösungen wurde nach der statischen Methode im Bremer-Frowein-Tensimeter durchgeführt (Fig. 1).

Als barometrische Flüssigkeit wurde bei 25 und 40° ausschließlich  $\alpha$ -Bromnaphthalin angewandt. Das spezifische Gewicht des  $\alpha$ -Bromnaphthalins bei 25, 40, 60 und 80° ist 1,48, 1,46, 1,44 und 1,42.

Die Messung der Dampfspannung kann auf zweierlei Weise erfolgen: 1. indem man den Dampfdruck des Stoffes gegen das Vakuum mißt, oder 2. indem man die Differenz der Dampfspannung einer wäßrigen Lösung gegen Wasser mißt.

Bei 25 und 40° wurde von uns ausschließlich die zweite Methode angewandt.

Bei 60° erwies sich die Messung nach der zweiten Methode nur für Konzentrationen bis 36,67% als möglich, denn die Differenz der Dampfspannungen der  $H_3PO_4$ -Lösungen und des Lösungsmittels (Wasser) bei einer höheren Konzentration war bei 60° so bedeutend, daß es unmöglich wurde, sie in unseren Tensimetern zu messen.

Für die Konzentrationen von 36,67% bis zu 87,11% wurde die Messung der Dampfspannung nach dem ersten Verfahren durchgeführt, d. h. indem man in die eine Seite des Tensimeters die zu messende Lösung, in die andere Phosphoranhydrid brachte. Als barometrische Flüssigkeit wurde in diesem Falle destilliertes Quecksilber angewandt.

Bei 80° war die Messung der Dampfspannung der Lösungen durch die Differenz der Dampfspannungen der Lösung und des Lösungsmittels, mit  $\alpha$ -Bromnaphthalin als barometrischer Flüssigkeit, nur für Konzentrationen bis 22,16% möglich.

Die Luft wurde mittels einer 4-Takt-Leybold-Quecksilberpumpe ausgepumpt. Die Tensimeter wurden abgeschmolzen, wenn der Druck im Vakuumsystem 0,005—0,001 mm Quecksilber erreichte.

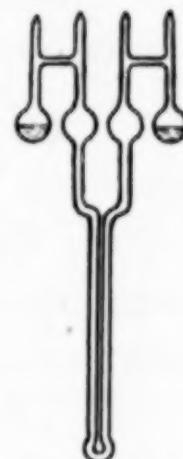


Fig. 1

Tensimeter

Nach dem Abschmelzen wurden die Tensimeter zwecks einer gleichmäßigeren Verteilung der zurückgebliebenen Luft in horizontalen Lagen 20 Minuten bis 1 Stunde 30 Minuten liegen gelassen. Dann wurden sie in den Thermostaten gebracht, wo sie gewöhnlich zwei Tage verblieben. Die Temperatur im Thermostat wurde mit einer Genauigkeit bis auf  $0,15^\circ$  reguliert. Die Messung wurde in Fällen, wo  $\alpha$ -Bromnaphthalin als barometrische Flüssigkeit diente, mit einer Millimeterskala und sonst mit dem Kathetometer durchgeführt.

Da bei Temperaturen von 40, 60 und  $80^\circ$  die Schwankung der Temperatur von  $0,1$ — $0,15^\circ$  schon einen bedeutenden Einfluß auf die Dampfspannung hatte, wurden Mittelwerte der minimalen und maximalen Ablesungen genommen. Dabei wurde die Temperatur so reguliert, daß die Schwankungen nach der einen oder anderen Seite von den festgestellten Punkten gleich blieben. Die  $H_3PO_4$ -Lösungen wurden aus reiner 90%<sub>0</sub>- $H_3PO_4$ -Lösung der Firma Kahlbaum zubereitet.

**Die Abhängigkeit der Dampfspannung der Phosphorsäurelösungen von der Konzentration**

Die Dampfspannung der  $H_3PO_4$ -Lösungen wurde in Grenzen der Konzentrationen von 5,66 bis 87,11% untersucht. Jeder Bestimmungspunkt entspricht ungefähr einer 6—7% Änderung der Konzentration.

Die Werte der Dampfspannung der  $H_3PO_4$ -Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration bei 25, 40, 60 und  $80^\circ$  sind in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 sowie auf der Fig. 2 angeführt.

Tabelle 1

Die Dampfspannung der  $H_3PO_4$ -Lösungen bei  $25^\circ$ . Die Spannung des Wasserdampfes  $p = 23,756$  mm

Konzentration In Mol auf 1000 g Wasser	%	Die Dampfspannung in Millimeter Quecksilbersäule			Die Dampfspannungs- erniedrigung $\Delta p$
		I	II	Mittel	
0,612	5,66	23,43	23,47	23,45	0,30
1,08	9,57	23,21	23,21	23,21	0,54
1,99	16,34	22,88	22,94	22,91	0,84
3,03	22,16	—	—	—	—
3,22	24,03	22,32	22,41	22,36	1,39
4,40	30,15	21,28	21,70	21,49	2,26
6,05	36,67	20,70	20,70	20,70	3,05
7,61	42,73	18,47	18,43	18,45	5,30
9,45	48,09	17,05	17,00	17,03	6,72
11,80	54,13	16,55	16,45	16,50	7,25
15,30	60,07	12,95	13,14	13,04	10,71
17,56	63,11	11,73	11,35	11,49	12,26
26,14	71,92	6,82	6,82	6,82	16,93
46,46	81,46	4,20	3,70	3,95	19,80
68,30	87,11	2,93	2,93	2,93	20,82

Tabelle 2  
Die Dampfspannung der  $H_3PO_4$ -Lösungen bei 40°. Die Spannung des Wasserdampfes  $p = 55,324$  mm

Konzentration in Mol auf 1000 g Wasser	%	Die Dampfspannung in Millimeter Quecksilbersäule			Die Dampfspannungs- erniedrigung $\Delta p$
		I	II	Mittel	
0,612	5,66	54,38	54,46	54,42	0,90
1,08	9,57	54,01	53,96	53,93	1,33
1,99	16,34	52,48	52,80	52,64	2,68
3,03	22,16	51,02	50,64	50,82	4,50
4,40	30,15	49,25	49,04	49,14	6,18
6,05	36,67	46,51	46,56	46,54	8,78
8,37	44,95	39,89	39,84	39,87	15,45
11,80	54,13	35,35	35,46	35,40	19,92
17,56	63,11	27,42	27,72	27,57	27,75
26,14	71,92	16,66	16,95	16,81	38,51
46,46	81,46	8,81	8,50	8,66	46,66
68,30	87,11	7,70	4,85	4,82	50,50

Tabelle 3  
Die Dampfspannung der  $H_3PO_4$ -Lösungen bei 60°. Die Spannung des Wasserdampfes  $p = 149,38$  mm

0,612	5,66	147,38	146,98	147,18	2,20
1,08	9,57	145,68	145,68	145,63	3,75
1,99	16,34	142,48	142,78	142,63	6,75
3,03	22,16	139,69	139,84	139,76	9,62
4,40	30,15	133,78	133,38	133,58	15,80
6,05	36,67	128,53	128,98	128,76	20,62
8,37	44,95	114,59	115,84	115,22	34,16
11,80	54,13	97,51	96,41	96,96	52,42
17,56	63,11	74,24	74,19	74,23	75,15
26,14	71,72	51,40	51,50	51,45	97,93
46,46	81,46	27,30	27,40	27,35	122,03
68,30	87,11	14,40	14,20	14,30	135,08

Tabelle 4  
Die Dampfspannung der  $H_3PO_4$ -Lösungen bei 80°. Die Spannung des Wasserdampfes  $p = 355,1$  mm

0,612	5,66	349,31	349,52	349,41	5,69
1,08	9,57	347,57	348,21	347,89	7,21
1,99	16,34	—	—	—	—
3,03	22,16	331,33	330,50	330,94	24,16
4,40	30,15	314,70	316,19	315,44	39,66
6,05	36,67	300,42	301,41	300,91	54,19
8,37	44,95	277,08	276,78	276,93	78,17
11,80	54,13	233,74	236,40	235,07	120,03
15,30	60,07	206,08	207,58	206,83	148,27
17,56	63,11	182,69	183,19	182,94	172,16
19,81	66,12	166,05	168,53	167,29	187,81
26,14	71,92	128,53	129,23	128,88	226,22
46,46	81,46	72,88	73,38	73,13	281,97
53,57	84,01	57,12	56,92	57,02	298,08

Die Abhängigkeit der Dampfspannung der Phosphorsäurelösungen von der Konzentration bei einer gegebenen Temperatur

kann durch die empirische Gleichung der Parabel 4. Ordnung wiedergegeben werden:

$$p = P_0 + a x + b x^2 + c x^3 + d x^4;$$

$p$  = Dampfspannung der Lösung in mm Hg;

$P_0$  = die Spannung des Wasserdampfes in mm Hg;

$x$  = Konzentration der Lösung in %;  $a, b, c, d$  = Konst.

Für Temperaturen von 25, 40, 60 und 80° sind folgende Gleichungen gefunden worden:

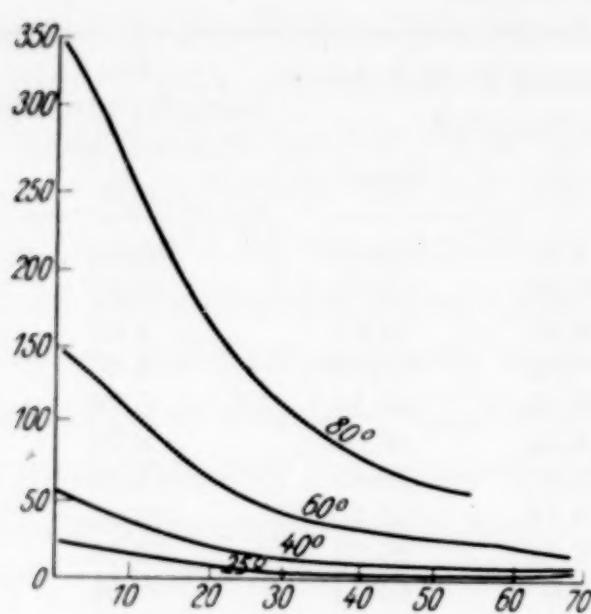


Fig. 2. Die Abhängigkeit der Dampfspannung des  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von der Konzentration

$$\begin{aligned} 25^\circ &= 23,75 - 0,1887 x + 0,010074 x^2 - 0,00025186 x^3 + 0,0000014390 x^4, \\ 40^\circ &= 54,85 - 0,0063 x - 0,005107 x^2 - 0,00007121 x^3 + 0,0000006243 x^4, \\ 60^\circ &= 149,38 - 0,1411 x - 0,004581 x^2 - 0,0003525 x^3 + 0,0000024767 x^4, \\ 80^\circ &= 355,10 - 0,4614 x - 0,016108 x^2 - 0,00055381 x^3 + 0,0000036672 x^4. \end{aligned}$$

Die Tabelle 5 enthält die berechneten Werte der Dampfspannung in der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Konzentration der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen in den Grenzen der Konzentration von 10—90%.

Tabelle 5

Konzentr. in %	$p$ bei 25°	$p$ bei 40°	$p$ bei 60°	$p$ bei 80°
0,00	23,75	54,85	149,38	355,10
10,00	22,63	54,21	147,19	348,45
20,00	22,22	52,21	142,32	335,59
30,00	21,52	48,65	133,51	314,78
40,00	19,88	43,47	120,33	284,82
50,00	17,04	36,77	102,57	245,45
60,00	12,94	28,80	80,87	197,33
70,00	8,08	19,95	56,38	141,97
80,00	3,12	10,77	30,89	81,75
90,00	1,69	1,96	6,73	19,98

In der Tabelle 6 sind die berechneten Werte mit den Versuchswerten für die Temperaturen 40, 60 und 80° zusammengestellt. Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, stimmen die berechneten Werte der Dampfspannung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen meistens genügend überein; nur in wenigen Fällen erreichen die Unterschiede zwischen den berechneten und den Versuchswerten 5%.

Die größten Unterschiede werden für die Werte bei  $80^\circ$  und für die Konzentrationen oberhalb  $40\%$  beobachtet.

Tabelle 6

Kon- zentration in %	$t = 40^\circ$		$t = 60^\circ$		$t = 80^\circ$	
	$p$ berech- net	$p$ experi- mentell	$p$ berech- net	$p$ experi- mentell	$p$ berech- net	$p$ experi- mentell
5,66	54,61	54,42	148,29	147,18	351,67	349,41
9,57	54,20	53,98	147,19	145,63	348,45	337,89
16,34	53,19	52,63	—	—	—	—
22,16	51,63	50,81	140,90	139,76	332,11	330,94
30,15	48,65	49,15	133,58	133,58	314,78	315,45
36,67	45,19	46,54	124,79	128,75	294,80	300,92
44,95	40,30	39,87	112,00	115,22	266,30	276,93
54,13	35,61	35,40	94,31	96,96	227,19	235,07
63,11	26,22	27,72	73,75	74,22	181,45	182,89
71,92	17,41	16,80	54,30	54,50	130,21	128,88
81,46	9,74	8,65	28,35	27,35	75,58	73,13
87,11	4,43	4,85	14,30	14,30	—	—

#### Die Abhängigkeit der Dampfspannung der Phosphorsäurelösungen von der Temperatur

Die Abhängigkeit der Dampfspannung der  $H_3PO_4$ -Lösungen von der Temperatur gibt Fig. 3 wieder, sie kann durch die Gleichung dargestellt werden:

$$\lg p = B - \frac{A}{T}.$$

In dieser Gleichung sind  $A$  und  $B$  Konstanten, welche von der Konzentration der Lösung abhängig sind. Aus den unten angeführten Berechnungen in Tabelle 7 ist zu ersehen, daß für Konzentrationen bis  $63,13\%$  die Konstante  $B$  mit der Vergrößerung der Konzentration kleiner wird. Die Konstante  $A$  kann als unveränderlich angesehen werden, obgleich in der Tat auch für sie unbedeutende Schwankungen mit der Änderung der Konzentration der Lösung beobachtet wurden.

Es ist zu bemerken, daß die nach jener Gleichung berechneten Werte der Dampfspannungen den experimentellen nur bis zu der Temperatur von  $60^\circ$  ziemlich nahe liegen. Oberhalb dieser Temperatur, zum Beispiel bei  $80^\circ$ , erreichen die Abweichungen der be-

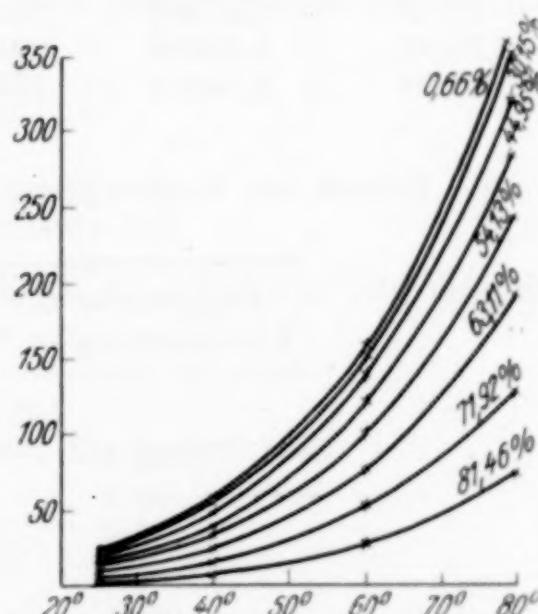


Fig. 3. Die Abhängigkeit der Dampfspannung der  $H_3PO_4$ -Lösungen von der Temp.  $25-80^\circ$

rechneten Werte der Dampfspannung von den experimentellen in einigen Fällen 2—2,5%. Deshalb empfiehlt es sich, bei Temperaturen oberhalb 60° diese Gleichung nur mit Vorsicht anzuwenden.

Auf Grund der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur kann man nach der bekannten CLAUSIUS-CLAPEYRON-Formel die Verdampfungswärme berechnen.

Um die Frage zu beantworten, inwiefern die auf diese Weise berechneten Werte der latenten Wärme der Verdampfung des Wassers aus den  $H_3PO_4$ -Lösungen sich von den tatsächlichen unterscheiden, wurden im Auftrage der technologischen Abteilung des Wissenschaftlichen Instituts für Düngewesen im thermischen Laboratorium W. F. LUGININ von M. M. POPOW und seinen Mitarbeitern die latenten Wärmen der Verdampfung des Wassers aus den  $H_3PO_4$ -Lösungen für die Konzentrationen von 40 und 50% bei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt. Die gefundenen Werte der latenten Wärmen der Verdampfung sind in Tabelle 8 angeführt.

Tabelle 7

Konzentr. in %	Konst. B	Konst. A	Konzentr. in %	Konst. B	Konst. A
5,66	8,91636	2248	54,13	8,74356	2248
9,57	8,91256	2248	63,11	8,61856	2248
30,15	8,87406	2248	71,92	8,85084	2380
36,67	8,85506	2248	81,46	9,06957	2542
44,95	8,81056	2248	—	—	—

Tabelle 8

Die Wärme der Verdampfung des Wassers aus einigen  $H_3PO_4$ -Lösungen bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur der Verdampfung in %	Wärme der Verdampfung
<b>40% <math>H_3PO_4</math>-Lösung</b>	
86,9	568,35 Kal.
86,9	559,16 „
86,9	555,62 „
	Mittel $561,4 \pm 0,86\%$
101,6	543,32 Kal.
101,6	549,14 „
101,6	548,40 „
	Mittel $546,95 \pm 44\%$
<b>50% <math>H_3PO_4</math>-Lösung</b>	
88,6	573,73 Kal.
88,6	585,80 „
88,6	576,24 „
	Mittel $573,59 \pm 0,80\%$
103,2	551,18 Kal.
103,2	562,97 „
103,2	563,70 „
	Mittel $561,28 \pm 0,96\%$

Aus diesen Werten extrapoliert man: für eine 40%-Lösung bei 105° 540 Kal., berechnet nach CLAUSIUS-CLAPEYRON 537 Kal.; für eine 50%-Lösung bei 108° beträgt sie 554 Kal., berechnet 554 Kal. Also wird zwischen den berechneten und den experimentellen Werten ein nahes Zusammentreffen beobachtet.

Für eine 40%-Lösung beträgt die Differenz der Verdampfungswärmen

$$561,4 - 546,95 = 14,45 \text{ Kal.}$$

Für eine 50%-Lösung beträgt die Differenz der Verdampfungswärmen

$$573,59 - 550,28 = 23,31 \text{ Kal.}$$

Auf Grund der experimentellen Werte kann man behaupten, daß die Wärme der Verdampfung des Wassers aus den  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen mit der Konzentration der Lösung steigt.

#### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind die Dampfspannungen der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen im Konzentrationsbereich von 5,669—87,11% bei Temperaturen von 25, 40, 60 und 80° bestimmt worden.

Die Abhängigkeit der Dampfspannung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen von der Temperatur kann dabei bis 60° ziemlich genau durch die Formel

$$\lg p = B - \frac{A}{T}$$

wiedergegeben werden.

**Moskau, Samojlow Scientific Institute of fertilizers and insecto-fungicides. Sadovaya-Kudrinskaya 11.**

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1935.

## Über den Einfluß chemischer Reaktionen auf den Verschleiß von Eisen

Von F. ROLL

Mit 3 Figuren im Text

Die Verschleißfestigkeit von Metallen ist aus wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Gründen Gegenstand zahlreicher und teilweise eingehender Studien geworden. Zu der Vielzahl der bis heute bekannten Faktoren, die die Verschleißfestigkeit bedingen und die werkstofftechnisch, physikalisch-mechanisch oder schmiertechnisch eingestellt sind, ist nun neuerdings die Feststellung von der Beeinflussung des Verschleißes durch chemische Vorgänge hinzugekommen. Hiernach wird die Metalloberfläche von Luft, Säuredämpfen usw. angegriffen. Die Ansätze, dem Verschleißvorgang auch von der chemischen Seite beizukommen, sind ebenso vielversprechend<sup>1)</sup> wie die Feststellungen, die man über den Einfluß chemischer Reaktionen auf die Festigkeit von Werkstoffen gemacht hat<sup>2)</sup>.

Schon bei früheren Versuchen<sup>1)</sup> an Gußeisen und Stahl mit der von HANFFSTENGEL'schen Maschine fiel auf, daß der der Verschleißfestigkeit gleichgesetzte Gewichtsverlust der Probestücke bei wachsender Belastung und konstanter Geschwindigkeit nicht immer anstieg, sondern oft ohne sichtbaren Grund abfiel, um wieder zuzunehmen (Fig. 1, Kurve 1a). Auch in der Literatur sind ähnliche Verschleißkurven zu finden. Besonders trat eine Abnahme der Gewichtsverluste bei wachsender Belastung und unveränderter Geschwindigkeit dann auf, wenn für ein sorgfältiges Arbeiten des Probestückes auf der Gegenscheibe gesorgt wurde. Ein Fressen auf den beiden Reibflächen<sup>3)</sup> verursacht dagegen einen mehr oder minder unregelmäßigen Gewichtsverlust, der mit der Belastung meist ansteigt (Fig. 1, Kurve 1b). Im Falle des Kurvenverlaufes der Fig. 1,

<sup>1)</sup> Literaturzusammenstellung: F. ROLL u. W. PULEWKA, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1934), 177.

<sup>2)</sup> U. a. H. J. GOUGH, M. B. E. D. Sc. Member und D. G. SOPWITH, B. Sc. Tech.: Journ. Inst. Metals **49** (1932), 93.

<sup>3)</sup> Insbesondere sind feine feilenartige Späne ein Zeichen für schlechten Einlauf der Probe.

Kurve 1a konnten die bei einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> erwähnten Oxydfarben auf den Reibflächen beobachtet werden. Im Anstieg der Kurve 1a von *A*—*B* ist nach *B* hin eine Zunahme des rotbraunen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  festzustellen gewesen. Das Maximum *B* fiel dabei häufig mit dem stärksten Reiboxydationsbelag zusammen. Von *B* nach *C* hin nahm der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Überzug wieder langsam ab, um in *C* zu verschwinden. Von *C* nach *D* hin wechselte der rote meist leichter anhaftende  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Überzug nach einem blauen, auf der Reibfläche sehr festhaftenden Überzug. Der chemischen Konstitution nach bestand dieser vornehmlich aus dem Oxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Nach *D* hin ist bei allen Versuchen eine starke Zunahme der Intensität des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Überzuges festzustellen gewesen. Dieser eigenartige Verlauf der Verschleißkurve

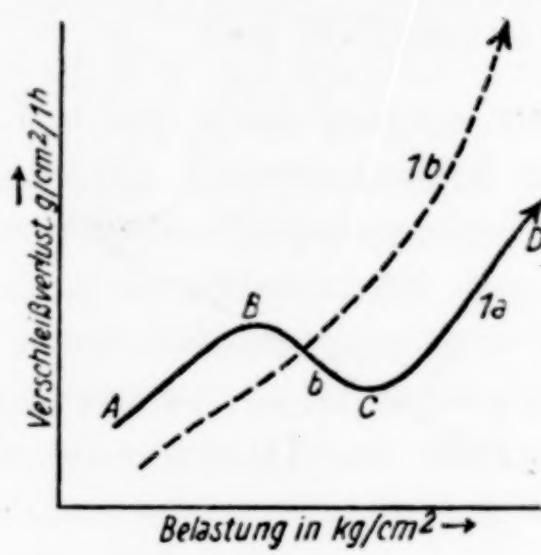


Fig. 1

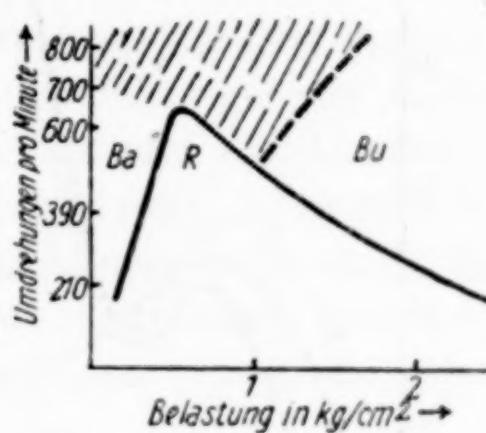


Fig. 2. Felder der Reiboxydation

bei nicht aufeinander schabenden Reibflächen gab Veranlassung, den Vorgang der Oxydation mit früheren Versuchen<sup>1)</sup> zu vergleichen. Danach sind die in Fig. 2 dargestellten Felder *Ba*, *R* und *Bu* Kennzeichen für die Art und Weise des chemischen Angriffs auf die Reibfläche. Die Flächengrenzen sind hierbei nicht starr, sondern von mehreren Umständen abhängig. An einer Reihe von Verschleißkurven des Typus 1a ist nun festgestellt worden, daß das Maximum *B* an der Grenze des Feldes *R*—*Bu* liegt. Bei kleiner Belastung im Feld *Ba*, das durch blanke Reibfläche gekennzeichnet ist, bildet sich eine unimolekulare Schicht des Oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , die sich mit wachsender Belastung, d. h. erhöhter Reibungswärme immer mehr verstärkt und bei *B* als dicker rotbrauner Überzug erscheint.

Von *B* nach *C* hin, also mit abnehmendem Verschleiß, tritt bei weiter zunehmender Erwärmung auf den Reibflächen die Bildung

<sup>1)</sup> F. ROLL u. W. PULEWKA, I. c.

von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ein. Im Kurvenast  $C-D$  ist eine weitere Zunahme des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Überzuges eingetreten. Daß die Verschleißzunahme bis  $B$  vornehmlich auf der Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beruht, geht auch daraus hervor, daß bei Wasserkühlung der Probe keine Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und damit eine geringere Abnutzung eintrat. Auch in Stickstoff ist kein Maximum bei  $B$  beobachtet worden. In diesem indifferenten Gase sind ähnlich wie in den in der Literatur bekanntgewordenen Verschleißversuchen im Vakuum viel geringere Verschleißwerte, die fast proportional mit der Belastung ansteigen, festzustellen gewesen. Nach der Lage der

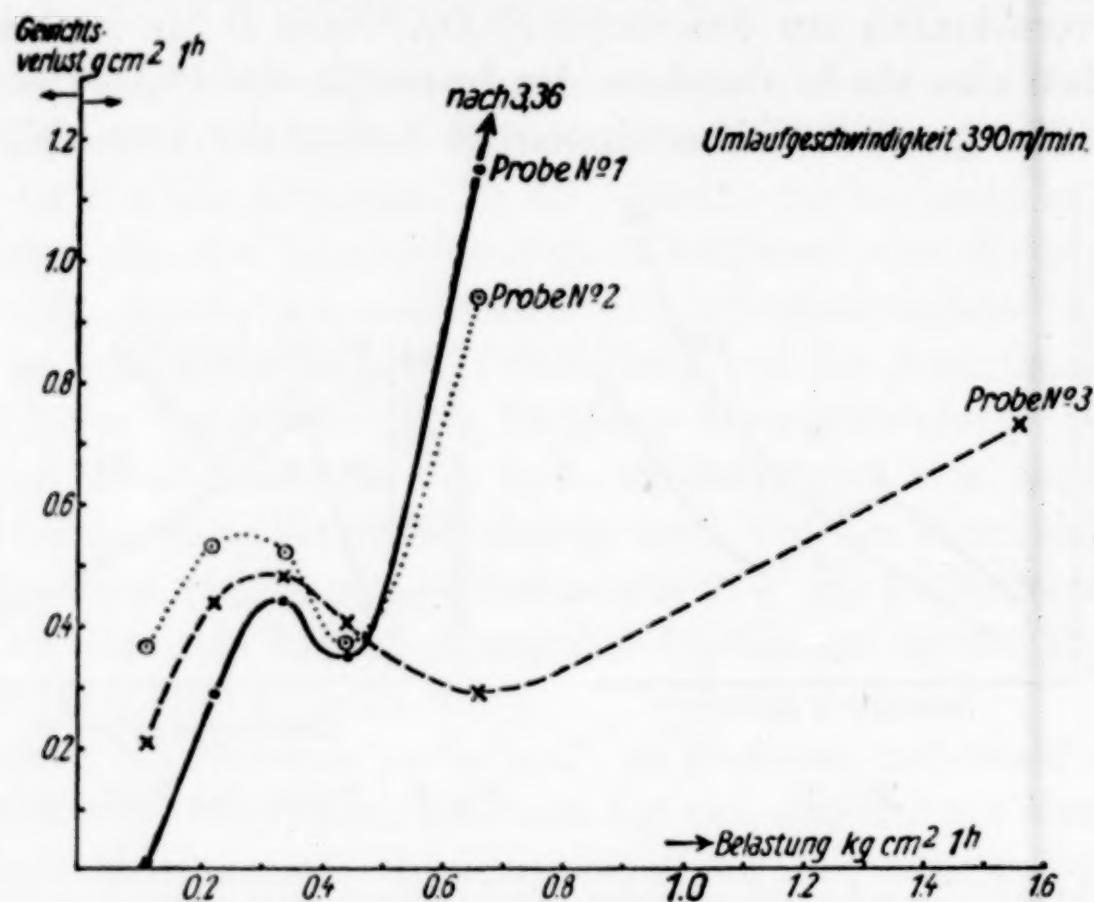


Fig. 3

Oxydfelder der Fig. 2 ist auch zu erwarten, daß bei höheren Umlaufgeschwindigkeiten kein Maximum der Verschleißkurve mehr eintritt. Die Versuche mit einer Umlaufgeschwindigkeit von mehr als 550 m/min ließen auch kein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf den Reibflächen erkennen, vielmehr waren die Flächen bei geringer Belastung blank, um dann bei weiterer Erhöhung derselben einer starken Blaufärbung Platz zu machen.

Zum Schluß sind in Fig. 3 drei Verschleißverlustkurven wiedergegeben.

**Leipzig, Laboratorium Meier & Weichelt, Eisen- und Stahlwerke.**

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1935.

**Die Untersuchung verschiedenartiger und isomerer  
nichtdissoziierter organischer Verbindungen  
mit Hilfe der Dialysenmethode**

Von H. BRINTZINGER und H. G. BEIER

Wie aus allen unseren veröffentlichten und noch nicht veröffentlichten Untersuchungen an ionisierten Stoffen hervorgeht<sup>1)</sup>, eignet sich die Dialysenmethode ganz besonders gut zur Aufklärung der Zusammensetzung der Ionen im Zustand der Lösung, sofern man durch Zugabe einer größeren Menge eines geeigneten Fremdelektrolyten zu der zu untersuchenden Lösung dafür sorgt, daß die zu bestimmenden Ionen elektrostatisch unabhängig von ihren zugehörigen entgegengesetzt geladenen Ionen durch die Membran diffundieren können.

Die nichtdissozierten Stoffe, insbesondere organische Moleküle, die ja elektrostatisch nicht in diesem Sinne beeinflußbar sind, und infolgedessen auch ohne Zusatz eines Fremdelektrolyten unabhängig mit dem ihnen charakteristischen Dialysenkoeffizienten zu diffundieren vermögen, folgen ebenso wie die Ionen dem Abklingungsgesetz  $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$  bei der Dialyse<sup>2)</sup>, woraus sich der Dialysenkoeffizient  $\lambda$  errechnen läßt. Aber während der Dialysenkoeffizient und das Gewicht  $M$  der Ionen mit großer Genauigkeit nach  $\lambda \sqrt{M} = K$  bzw. nach  $\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}$ <sup>3)</sup> miteinander in Beziehung stehen, was sich aus der Genauigkeit der Ionengewichtsbestimmungen ergibt, scheint bei den organischen Molekülen

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 55; 220 (1934), 172, 177; 221 (1934), 21; 222 (1935), 113, 312, 317; 223 (1935), 106, 253; 224 (1935), 93, 97, 103; Z. angew. Chemie 47 (1934), 61.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 145.

<sup>3)</sup> H. BRINTZINGER, Naturwiss. 18 (1930), 354; Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 33.

auch noch die verschiedenartige Struktur der verschiedenen Verbindungen von Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit und damit auf den Dialysenkoeffizienten der Moleküle zu sein.

Hierauf wies uns schon die Tatsache hin, daß der Wert für  $K = \lambda \sqrt{M}$  für die verschiedenen organischen Moleküle zwar im großen und ganzen nahezu konstant gefunden wurde, daß aber doch ein ganz allmähliches Kleinerwerden des  $K$ -Wertes mit zunehmendem Molekulargewicht bzw. mit zunehmender Länge der Kette gleichartiger organischer Verbindungen festzustellen war<sup>1)</sup>. Außerdem fanden wir die Abweichung des  $K$ -Wertes von Benzylalkohol ( $K = 4,31$ ) vom  $K$ -Wert des nahezu gleich schweren, aber völlig anders konstituierten Erythrites ( $K = 4,18$ ) doch etwas größer als man auf Grund der Fehlergrenzen hätte zugeben können. Dies veranlaßte uns schon vor längerer Zeit, die Dialysenkoeffizienten mehrerer organischer Verbindungen aus verschiedenen Klassen, insbesondere einiger isomerer Verbindungen zu bestimmen und hieraus die Werte für  $K$  zu berechnen, um zu zeigen, daß der Dialysenkoeffizient von nichtdissoziierten Verbindungen nicht nur vom Molekulargewicht abhängt, sondern daß auch die Konstitution der Verbindungen einen gewissen Einfluß auf die Größe des Dialysenkoeffizienten auszuüben vermag. Man wird daraus die Lehre ziehen, daß man für die Bestimmung des Molekulargewichtes von in Wasser gelösten nichtdissoziierten Verbindungen möglichst gleichartige und etwa gleichschwere Bezugsmoleküle anwenden muß, um genaue Werte zu erhalten.

Wir führten die Messungen unter folgenden Versuchsbedingungen durch: Membran: Cellophan (Qualität 400), spezifische Oberfläche: 1, Volumen der zu dialysierenden Lösungen: 10 cm<sup>3</sup>, Volumen der Außenflüssigkeit: 4500 cm<sup>3</sup>, Außenflüssigkeit: destilliertes Wasser, Temperatur: 18°C, Außen- und Innenflüssigkeit gerührt, Konzentration der Lösungen: 0,01 molar, Bestimmung der Konzentrationen  $c_0$  und  $c_t$  der Lösungen: mit Hilfe des Interferometers, Bestimmung der Dialysenkoeffizienten nach  $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$  jeweils drei- bis viermal durch 1-, 2- und 3 stündige Dialysen. Aus diesen Dialysenkoeffizienten und dem Molekulargewicht der untersuchten Stoffe wurden die Werte für  $K = \lambda \cdot \sqrt{M}$  berechnet. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. W. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 37.

Tabelle 1

	Molekulargewicht	$\lambda$	$K$
Äthylalkohol . . . . .	46	0,582 $\pm$ 0,000	3,95
n-Propylalkohol . . . . .	60	0,490 $\pm$ 0,008	3,80
iso-Propylalkohol . . . . .	60	0,476 $\pm$ 0,007	3,69
n-Butylalkohol . . . . .	74	0,440 $\pm$ 0,001	3,79
sekundäres Butylalkohol . . .	74	0,440 $\pm$ 0,002	3,79
tertiäres Butylalkohol . . .	74	0,362 $\pm$ 0,002	3,11
n-Amylalkohol . . . . .	88	0,404 $\pm$ 0,001	3,79
Glucose . . . . .	180	0,266 $\pm$ 0,002	3,57
Benzylalkohol . . . . .	118	0,392 $\pm$ 0,002	4,26
Phenol . . . . .	94	0,472 $\pm$ 0,002	4,58
Anilin . . . . .	93	0,526 $\pm$ 0,002	5,07
o-Nitranilin . . . . .	138	0,487 $\pm$ 0,002	5,72
m-Nitranilin . . . . .	138	0,488 $\pm$ 0,002	5,73
p-Nitranilin . . . . .	138	0,516 $\pm$ 0,008	6,07
o-Nitrophenol . . . . .	139	0,534 $\pm$ 0,004	6,30
m-Nitrophenol . . . . .	139	0,452 $\pm$ 0,002	5,33
p-Nitrophenol . . . . .	139	0,457 $\pm$ 0,002	5,39

Die Tabelle zeigt, daß ein Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen auch in dem  $K$ -Wert zum Ausdruck kommt. Ferner ist deutlich ersichtlich, wie stark die Diffusionsgeschwindigkeit abhängig ist von der Stellung der Substituenten: der tertiäre Butylalkohol wandert wesentlich langsamer als der n- und der iso-Butylalkohol, die gleich schnell wandern. Auffallend ist auch, daß o- und m-Nitranilin genau gleich schnell diffundieren, während das p-Nitranilin wesentlich rascher als diese beiden zu diffundieren vermag; andererseits ist aber die Diffusionsgeschwindigkeit von m- und p-Nitrophenol nicht sehr verschieden, dagegen wandert das o-Nitrophenol schneller als die m- und p-Verbindung. Die  $K$ -Werte der vergleichbaren homologen Reihe: Äthylalkohol, n-Propylalkohol, n-Butylalkohol und n-Amylalkohol stimmen aber erwartungsgemäß recht gut überein.

Für die Molekulargewichtsbestimmung ergibt sich daraus: Unter Bezugnahme auf ähnlich gebaute Moleküle erhält man nach  $\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}$  genaue oder doch sehr angenäherte Werte für die Gewichte der zu untersuchenden Moleküle. Unrichtige Resultate sind aber zu erwarten, wenn man auf ein völlig anders gebautes Molekül sich bezieht. n-Butylalkohol als Bezugsmolekül z. B. gibt unter Anwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Dialysenkoeffizienten für die ähnlich gebauten Moleküle folgende Gewichte: Äthylalkohol: 42 (46), n-Propylalkohol: 60 (60), iso-Propylalkohol: 63 (60), sekundärer

Butylalkohol: 74 (74), n-Amylalkohol: 88 (88). Für den nicht als gerade, sondern als verzweigte Kette aufgebauten tertiären Butylalkohol erhält man aber 109 anstatt 74, also einen völlig falschen Wert. Genau so würde es gehen, wenn man sich für die Berechnung des Molekulargewichtes eines aromatischen Stoffes, z. B. von o-Nitranilin, auf einen kettenförmigen aliphatischen Stoff, z. B. n-Butylalkohol beziehen wollte, hieraus würde sich für o-Nitranilin 60 statt 138 ergeben.

Der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes sind wir für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

**Jena**, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1935.

**Magnetochemische Untersuchungen. XVII.<sup>1)</sup>****Das magnetische Verhalten der Chalkogenide  
des zweiwertigen Chroms**

Von HAAKON HARALDSEN und ELISABETH KOWALSKI

Mit 3 Figuren im Text

Die Untersuchung des magnetischen Verhaltens der Manganochalkogenide<sup>2)</sup> hatte zu der Annahme geführt, daß Wechselwirkungen in Form von Atombindungen zwischen den Kationen dieser Verbindungen vorhanden sein müssen. Diese Annahme wurde durch gleichzeitige Untersuchungen an Kupfer-, Nickel- und Kobaltfluoriden<sup>3)</sup> gestützt. Ferner haben W. FISCHER und R. GEWEHR<sup>4)</sup> mit Hilfe dieser Vorstellung eine plausible Erklärung für den Verlauf der Schmelz- und Siedepunkte der Manganidenhalogenide geben können. Es lagen somit schon mehrere Gründe vor, die für das Vorhandensein solcher Atombindungen bei den Verbindungen der Übergangselemente sprachen.

Besonders beweisend für die Existenz der Atombindungen zwischen den Metallionen sind aber solche Fälle, bei denen in einer Reihe von Verbindungen, die sich in ihren sonstigen Eigenschaften nicht merklich voneinander unterscheiden, unvermittelt ein ferromagnetischer Stoff auftritt. Denn bei einem ferromagnetischen Stoff liegen ja mit Sicherheit Atombindungen zwischen den Metallpartikeln vor, deren Unterschied gegenüber normalen Atombindungen nur darin besteht, daß die Spinvektoren nicht wie bei den normalen Atombindungen antiparallel, sondern parallel gerichtet sind. Tritt daher in einer solchen Reihe ein ferromagnetischer Stoff auf, so ist mit der allergrößten Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß auch bei den übrigen, nicht ferromagnetischen Gliedern Atombindungen zwischen den Metallionen vorhanden sind.

<sup>1)</sup> XVI, vgl. H. HARALDSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 85.

<sup>2)</sup> H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 183.

<sup>3)</sup> P. HENKEL u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 75.

<sup>4)</sup> W. FISCHER u. R. GEWEHR, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 307.

Das erste Beispiel einer solchen Reihe von Verbindungen fanden wir bei den kürzlich untersuchten Disulfiden des Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels<sup>1)</sup>, die alle Pyritstruktur besitzen und auch sonst große Ähnlichkeiten aufweisen. Das ferromagnetische Glied war hier das Kobaltdisulfid.

Ein zweites Beispiel findet sich bei den Chromochalkogeniden CrS, CrSe und CrTe. Diese Stoffe besitzen auch alle dieselbe Gitterstruktur (Nickelarsenidtyp). Der ferromagnetische Stoff ist hier das Tellurid, während das Sulfid und das Selenid paramagnetisch sind. Aus den oben erwähnten Gründen ist das Auftreten vom Ferromagnetismus beim Tellurid in dieser Reihe von Verbindungen als eine erneute, wichtige Sicherstellung der Annahme zu betrachten, daß bei vielen Verbindungen der Übergangselemente Atombindungen zwischen den Metallionen vorhanden sind.

### I. Präparatives

Die untersuchten Chromochalkogenide wurden durch direkte Synthese aus den Elementen hergestellt. Das hierzu benötigte reine Chrom gewann man auf elektrolytischem Wege nach einer Vorschrift, die von Prof. G. GRUBE (Stuttgart) stammt und die uns von Prof. F. HEIN (Leipzig) freundlichst überlassen wurde, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

Die Elektrolyse erfolgte in einem Becherglas, in dem zentral, als Kathode, ein Kupferdraht hing, während als Anode eine der Wandung anliegende Bleischlange diente, die von kaltem Wasser durchströmt wurde.

Als Elektrolyten benutzte man eine Lösung von

120 g CrO<sub>3</sub>, 1,5 g Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und 4,4 g Cr(OH)<sub>3</sub>

in einem halben Liter Wasser. Die Lösung wurde vor der Elektrolyse erhitzt, damit das Cr(OH)<sub>3</sub> sich völlig löste. Während der Elektrolyse betrug die Stromdichte 0,10 Amp., die Spannung 3,2 Volt. Die Elektrolyse wurde im ruhenden Elektrolyten durchgeführt. Schon nach einigen Stunden war ein Chrombelag an der Kathode sichtbar; nach einigen Tagen hatte sich dann eine dicke Schicht Chrommetall gebildet, die sich leicht abklopfen ließ. Um den Wasserstoff, der sich bei der Chromabscheidung in den Hohlräumen des Metalls angesammelt hatte, zu entfernen, erhitzte man das Metall im Hochvakuum auf 600°. Das erhaltene Metall besaß eine stahlgraue Farbe. Die Reinheit des Präparates wurde durch eine Messung der magnetischen Suszeptibilität kontrolliert. Man fand  $\chi = 3,6 \cdot 10^{-6}$  in bester Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Wert ( $\chi = 3,6 \cdot 10^{-6}$ )<sup>2)</sup>.

Bezüglich des verwendeten Schwefels, Selens und Tellurs vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 185.

<sup>1)</sup> H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 409.

<sup>2)</sup> Vgl. International Critical Tables, VI (1929), 354.

Sämtliche Präparate wurden im elektrischen Ofen durch Erhitzen stöchiometrisch eingewogener Mengen in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzröhren gewonnen. — Die Darstellung des Selenids und Tellurids brachte keine Schwierigkeiten. Die Selenidpräparate wurden 24 Stunden bei 800° C, die Telluridpräparate 24 Stunden bei 1000° C erhitzt. Das Chromselenid sah grauschwarz aus, das Chromtellurid schwach grünlich. — Bei der Darstellung des Chromsulfids kam es vor, daß das Quarzglasrohr beim Abkühlen zersprang. Das Chromsulfid, das bei der verwendeten Darstellungstemperatur geschmolzen war, erfuhr offenbar beim Abkühlen eine starke Volumenänderung. Durch langsames Abkühlen des Ofens gelang es aber, das Zerspringen des Quarzglasrohres zu vermeiden. Die Darstellungstemperatur betrug anfangs 800° C. Bei den magnetischen Messungen stellte sich jedoch heraus, daß diese Präparate stark feldstärkenabhängig waren. Unterwarf man sie aber einem 24 stündigen Temperiern bei 1000° C, so verschwand die Feldstärkenabhängigkeit. Die späteren Präparate wurden deshalb alle sofort 24 Stunden bei 1000° C erhitzt. — Das Chromsulfid hatte ein völlig metallisches Aussehen und ergab beim Pulverisieren ein schwarzes Pulver.

## II. Magnetische Messungen

Eine Übersicht der bei den magnetischen Messungen des Sulfids und Selenids erhaltenen Ergebnisse geben die Tabellen 1 und 2.

Die Messungen an den Chrom-II-sulfid-Präparaten ergaben Suszeptibilitätswerte, die von Präparat zu Präparat etwas schwankten; die Unterschiede waren aber nicht sehr groß. Die  $\chi$ -Werte waren bei allen gemessenen Temperaturen, abgesehen von der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs, unabhängig von der Feldstärke. Bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs sind, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, die gefundenen Werte etwas feldstärkenabhängig. Bei dem Präparat 1 ist die Abhängigkeit sehr gering, beim Präparat 2 etwas größer. Aus einem  $1/H - \chi$ -Diagramm erhält man durch Extrapolation auf  $H_\infty$  ( $1/H = 0$ ) die in der letzten Spalte der Tabelle 2 enthaltenen Werte. Nur diese Werte sind in Tabelle 1 angeführt.

Bei den drei untersuchten Chrom-II-Selenid-Präparaten erhielt man ebenfalls Suszeptibilitätswerte, die von Präparat zu Präparat etwas verschieden waren; sie waren bei allen Temperaturen bis auf die des flüssigen Sauerstoffs feldstärkenunabhängig. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, trat bei dieser Temperatur auch eine weitere Unregelmäßigkeit auf. Eine Wiederholung der Messung an demselben Prä-

parat führte nämlich jedesmal zu einem etwas anderen Wert. Ein ähnliches Verhalten wurde auch beim Mangan-II-Selenid gefunden, ohne daß eine sichere Erklärung dafür gegeben werden konnte. Es ist denkbar, daß die Suszeptibilität in der Nähe dieser Temperatur eine Anomalie zeigt, so daß kleine Schwankungen der Temperatur die Suszeptibilitätswerte stark beeinflussen. Als Mittelwert der auf  $H_{\infty}$  extrapolierten Werte findet man den in Tabelle 1 aufgenommenen Wert, der auf 5—10% reproduzierbar ist.

In Tabelle 1 sind weiter die unter Einsetzung folgender Werte  $\text{Cr}^{2+}$ : 20;  $\text{S}^{2-}$ : 32;  $\text{Se}^{2-}$ : 48 für den Diamagnetismus korrigierten Molekularsuszeptibilitäten und die daraus nach der Formel  $\mu_{\text{eff.}} = 2,84 \cdot \sqrt{\chi_{\text{Mol}}} \cdot T$  berechneten effektiven Magnetenzahlen angegeben.

Tabelle 1

Substanz	$T^{\circ}$	$\chi \cdot 10^6$			$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ korrig.	$\mu_{\text{eff.}}$
		Präp. 1	Präp. 2	Mittel		
<b>CrS</b> 84,07	90	21	19	20	1730	1,14
	195	—	20,0	20,0	1730	1,66
	293	19,1	19,8	19,5 <sup>1)</sup>	1690	2,00
	423	—	20,6	20,6	1780	2,46
	601	—	19,3	19,3	1670	2,84
	610	18,5	—	18,5	1610	2,81
<b>CrSe</b> 130,97	90	—	—	48	6360	2,14
	195	36,8	—	36,8	4890	2,76
	293	33,1	32,3	33,1 <sup>2)</sup>	4400	3,22
	423	26,3	—	26,3	3510	3,46
	610	—	21,7	21,7	2910	3,78
	629	21,9	—	21,9	2940	3,86

Tabelle 2

Substanz	$T^{\circ}$	$\chi \cdot 10^6$ bei $H_{\text{max.}}$ (OERSTED)				$\infty$
		1060	2050	3640		
CrS	Präp. 1	90	—	22,6	22,1	21
	„ 2	90	28,2	25,8	23,5	19
CrSe	„ 1	90	—	48,5	47,7	46
	„ 2	90	60,1	50,1	49,1	47
„ 3	90	—	45,7	45,2	44	51
	90	—	57,9	56,0	51	48
	90	—	50,2	49,6	48	52
			51,7	50,4		
			55,4	54,5		

<sup>1)</sup> E. WEDEKIND u. C. HORST, Ber. 48 (1915), 106 fanden für CrS den von dem hier angegebenen etwas abweichenden Wert von  $\chi = 28,4 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>2)</sup> Bei der Bildung des Mittelwertes ist auch der für ein drittes Präparat gefundene Wert ( $\chi = 34,0 \cdot 10^{-6}$ ) mit berücksichtigt. Tabelle 2 enthält die für das Präparat 3 bei  $-183^{\circ}$  erhaltenen Werte.

Das Chrom-II-tellurid erwies sich, wie schon erwähnt, zum Unterschied vom Chromosulfid- und -selenid bei Zimmertemperatur als ferromagnetisch. Auf das ferromagnetische Verhalten des Chromtellurids haben schon V. M. GOLDSCHMIDT<sup>1)</sup> und I. OFTEDAL<sup>2)</sup> hingewiesen. Sie geben an, daß CrTe mit Tellur, ähnlich wie FeS mit Schwefel, isomorphe Mischungen zu bilden vermag, die stark ferromagnetisch sind. Eine nähere quantitative Untersuchung dieser Erscheinung lag aber nicht vor. Im folgenden wird über das an zwei Chromtelluridpräparaten der genauen stöchiometrischen Zusammensetzung CrTe erhaltene magnetische Ergebnis vorläufig berichtet. Eine genauere magnetische und röntgenographische Untersuchung sowohl tellurreicherer als tellurärmerer Präparate ist im Gange und soll später veröffentlicht werden.

Das Ergebnis der magnetischen Messungen am Chrom-II-tellurid ist in Tabelle 3 und in den Fig. 1 und 2 enthalten. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilitätswerte ist genau so, wie man ihn für typisch ferromagnetische Körper erwartet. Bei Temperaturen unterhalb des Curiepunkts sind die  $\chi$ -Werte sehr groß und stark von der Feldstärke abhängig; bei Temperaturen oberhalb des Curiepunkts sind die Suszeptibilitätswerte verhältnismäßig klein und nicht feldstärkenabhängig, entsprechend dem paramagnetischen Charakter der Verbindung in diesem Temperaturgebiet.

Tabelle 3

$t^{\circ} C$	$\chi \cdot 10^6$ bei $H_{\max}$ . (OERSTED)			
	1060	2050	3640	Mittel
-78	29900	22000	15800	—
20	23600	16800	11400	—
50	15000	9700	6320	—
70	877	749	713	—
80	571	(514)	533	—
100	348	—	—	348
125	199 <sup>3)</sup>	206	—	203
	206	—	—	206
154	139	139	—	139
201	85,5	85,8	85,6	85,7
	83,0	83,3	—	83,2
254	62,2	61,3	63,2	62,2
287	51,3	51,6	52,2	51,9
315	46,7	46,5	46,8	46,7
320	—	44,3	44,1	44,2
440	—	30,4	30,3	30,2
		30,2	30,0	

<sup>1)</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. 60 (1927), 1287.<sup>2)</sup> I. OFTEDAL, Z. phys. Chem. 128 (1927), 135.<sup>3)</sup> Die zwei Werte, die bei einzelnen Temperaturen angegeben sind, beziehen sich auf zwei verschiedene Präparate.

Zur Bestimmung des Curiepunkts ist in Fig. 2  $1/\chi_{\text{Mol}}$  gegen  $T$  aufgetragen. Wie nach dem WEISS'schen Gesetz zu erwarten ist,

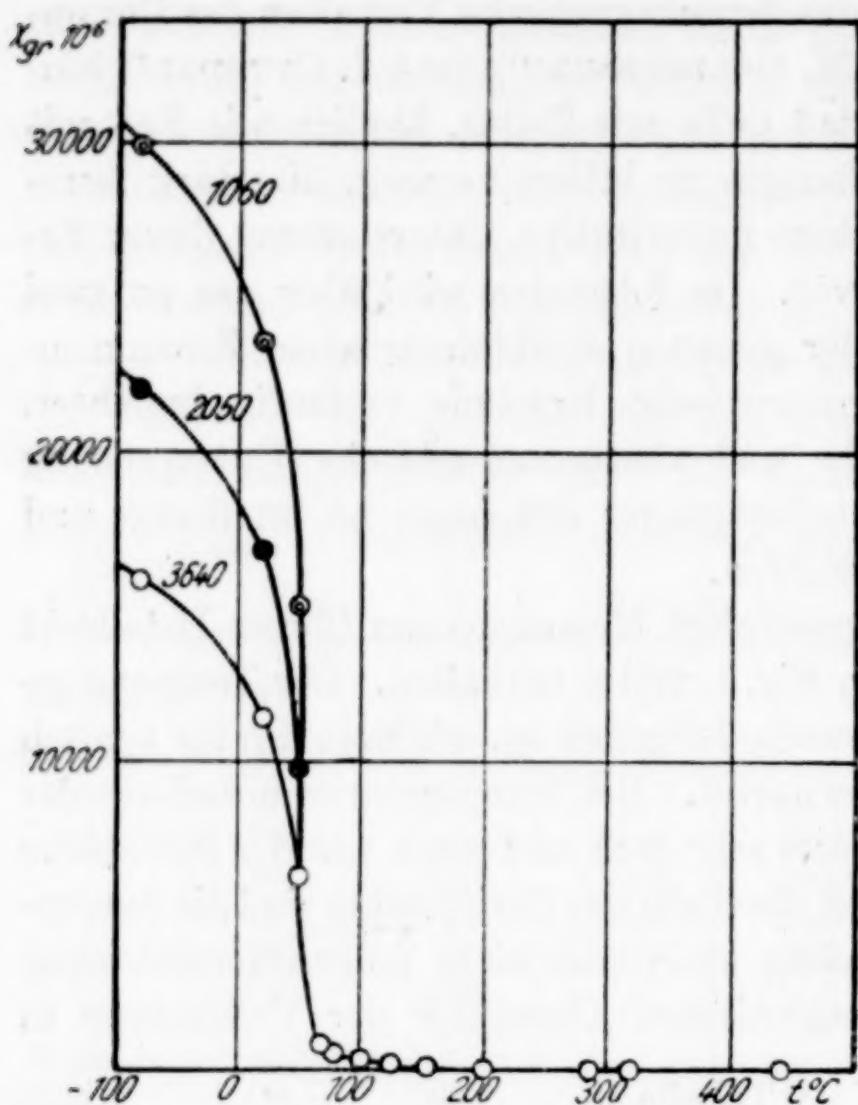


Fig. 1

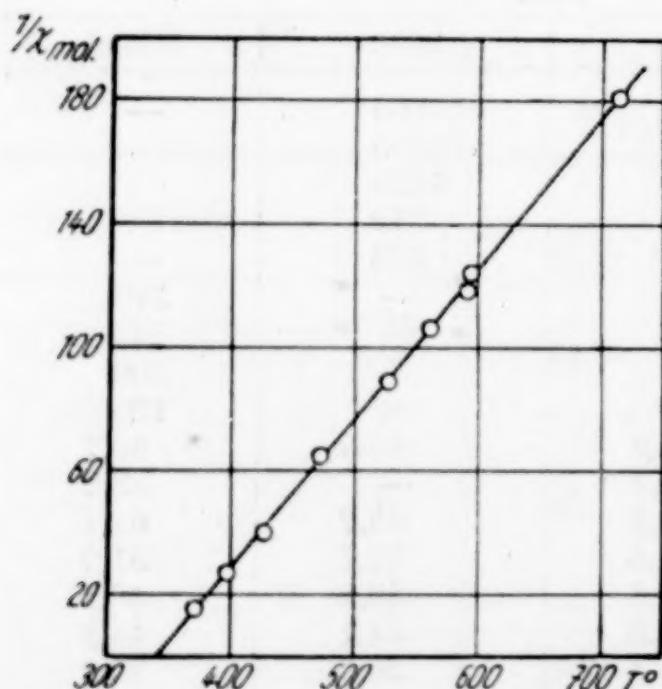


Fig. 2

In Fig. 3 sind die für diese Verbindungen gefundenen Magnetonenzahlen gegen die absolute Temperatur eingetragen. Sowohl für das

zeigt die Kurve einen linearen Verlauf. Durch Verlängerung der Geraden bis zum Schnittpunkt mit der  $T$ -Achse erhält man für die „paramagnetische“ Curie-temperatur  $340^{\circ}$  abs. oder etwa  $70^{\circ}$  C.

Die in Tabelle 3 von  $-78^{\circ}$  C bis  $+80^{\circ}$  C enthaltenen Werte geben nur die ungefähre Größenordnung der Suszeptibilität an. Eine direkte Messung der Suszeptibilität war nämlich mit der verwendeten Röhrchenmethode nicht möglich, weil das Meßrohr mit der Substanz selbst bei Verwendung von ganz schwachen Feldstärken zu stark vom Magneten angezogen wurde. Um die Messungen durchzuführen, war es notwendig, die Chromtelluridpräparate im Verhältnis 1 : 99 mit Quarzsand zu mischen.

### III. Auswertung der Ergebnisse

Die Bedeutung des Auftretens vom Ferromagnetismus beim Chromtellurid als Beweis für die Existenz von Atombindungen zwischen den Metallionen ist schon in der Einleitung ausführlich besprochen worden. Es bleibt nur übrig, die Verhältnisse beim Chromosulfid und -selenid etwas näher zu betrachten.

Chromsulfid als auch für das Chromselenid nehmen die Magnetismuswerte mit steigender Temperatur zu und nähern sich dem für das zweiwertige Chromion in Salzlösungen gefundenen Wert (vgl. die in Fig. 3 gestrichelt gezeichnete Linie), während sie bei tiefen Temperaturen wesentlich kleiner als dieser Wert sind. Dies entspricht vollkommen dem Verhalten der Chalkogenide des Kupfers, Nickels<sup>1)</sup> und Mangans<sup>2)</sup>. Man ersieht dies z. B. aus Fig. 3, in der zum Vergleich auch die Kurven für Mangansulfid (MnS) und Manganselenid (MnSe) eingetragen sind. Sowohl bei den Chrom- wie bei den Manganverbindungen liegt die Kurve für das Selenid höher als die für das Sulfid; nur ist der Unterschied der  $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte der beiden Chromverbindungen größer als der der Manganverbindungen.

Dieser Anstieg vom Sulfid zum Selenid kann verschiedene Ursachen haben. Einmal kann, wie wir es früher bei den Manganverbindungen<sup>2)</sup> entwickelt haben, die Festigkeit der Atombindungen vom Oxyd zum Sulfid und Selenid wegen der Zunahme der Abstände abnehmen. Der Ferromagnetismus des Chromtellurids lässt jedoch auch noch eine andere

Deutung als möglich erscheinen, daß nämlich bei allen Chromochalkogeniden nicht nur Atombindungen mit antiparallelen, sondern auch solche mit parallelen Spins vorhanden sind und daß die Zahl der letzteren vom Sulfid zum Tellurid zunimmt. Auch dies würde die Zunahme des Magnetismus vom Sulfid zum Selenid verstehen lassen.

Welche der beiden Erklärungen hier zuständig ist, lässt sich zur Zeit noch nicht angeben. Einen Hinweis darauf, daß beim CrSe (und übrigens auch beim MnSe) neben Atombindungen mit antiparallelen Spins auch solche mit parallelen Spins vorhanden sein können, kann man vielleicht in dem Verhalten des Selenids bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs sehen (vgl. Tabelle 2). Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Unregelmäßigkeiten im magnetischen Verhalten, die hier auftreten, ihre Ursache darin haben, daß das Selenid in der Nähe dieser Temperatur ferromagnetisch wird. Ist dies zutreffend, so wäre verständlich, daß bei den

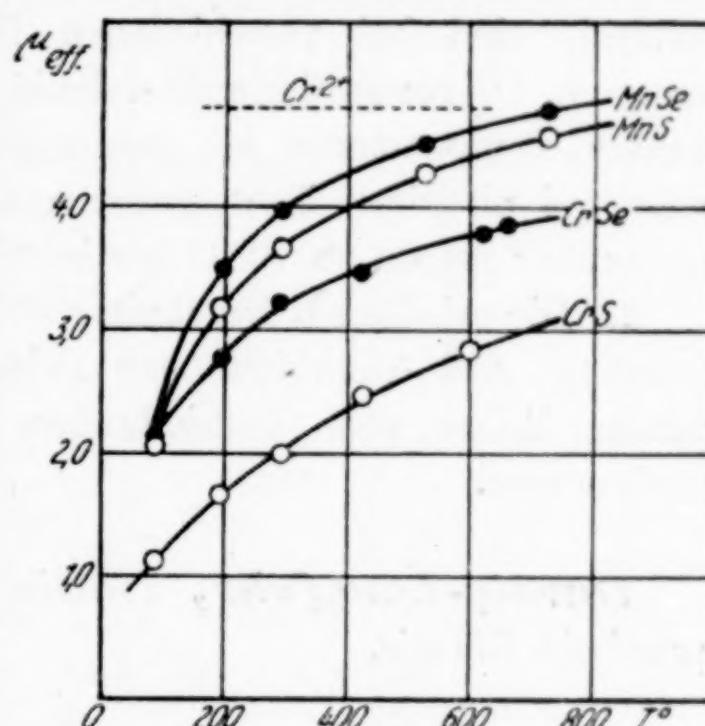


Fig. 3

<sup>1)</sup> W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 46.

<sup>2)</sup> H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 188.

höheren Temperaturen die parallelgerichteten Spinvektoren noch nicht restlos verschwunden wären und sich durch einen relativ hohen Magnetismuswert bemerkbar machen. Es bedarf aber zunächst eines noch größeren experimentellen Materials als bis jetzt vorliegt, um hier zu sicheren Schlüssen zu kommen.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Dr. W. KLEMM unseren verbindlichsten Dank für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit sowohl durch Überlassung von Institutsmitteln als durch wertvolle Ratschläge aussprechen.

#### Zusammenfassung

1. Die Suszeptibilität des Chrom-II-sulfids, -selenids und -tellurids sind bei verschiedenen Feldstärken und Temperaturen gemessen. Chromsulfid und -selenid erwiesen sich bei allen untersuchten Temperaturen als paramagnetisch, das Chromtellurid dagegen bei niedrigen Temperaturen als ferromagnetisch. Die Curie-temperatur wurde zu  $70^{\circ}\text{C}$  bestimmt.

2. Die erhaltenen Ergebnisse sichern die schon früher gemachte Annahme, daß Atombindungen zwischen den Metallionen bei einer ganzen Reihe von Verbindungen der Übergangselemente vorhanden sind.

**Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1935.